TRATTATO

DI

CHIMICA

DI

G. G. BERZELIUS.

Prima edizione napolitana

CONFORME ALLA QUARTA EDIZIONE TEDESCA, RIVEDUTA ED INTERAMENTE RIFUSA DALL'AUTORE,
E PUBBLICATA IN FRANCESE CON NOTE DA

B. VALERIUS

E DAL FRANCESE VOLTATA IN ITALIANO CON NOTE ED AGGIUNTE DA

GIOVANNI GUARINI.

TOMO SETTIMO.

PARTE II.



NAPOLI,
Presso Puzziello Tipografo-Libraio Editore.
Strada Toledo n°. 346 sotto il palazzo Cavalcanti.
1842.



PRODOTTI

DELLA SCOMPOSIZIONE

DELLE MATERIE VEGETALI.

Ho esposto nel tomo precedente, che i prodotti della natura organica sono in guisa composti, che, col separarli dall'organo in cui ebbero origine ed esporli semplicemente all' azione dell' aria, dell'acqua e della luce, i loro elementi tendono a tornare ai modi di combinazioni che incontransi nella natura inorganica. In conseguenza di questa tendenza i prodotti organici son man mano renduti alla massa dei corpi inorganici donde furon tratti dai corpi viventi, e successivamente talvolta menati a combinazioni vieppiù complicate, e gradatamente meno durevoli. Ogni agente posto a contatto con materie organiche dispone gli elementi a produrre combinazioni novelle; qualche fiata uno o più di questi nuovi composti ha la proprietà di unirsi all' agente adoperato. Così abbiam veduto che gli olii sottoposti all' azione delle basi salificabili, producono degli acidi che combinansi con tali basi. Allorchè l' acido solforico cambia la composizione dell' azzurro d' indaco, l' acido si combina chimicamente col principio colorante modificato. In altre occorrenze veruna forza somigliante spiega la sua azione; allorchè l' acido nitrico scompone le materie vegetali, esso stesso rimane scomposto e, in conseguenza del giuoco delle affinità, produconsi particolari combinazioni, la natura delle quali dipende, come in appresso vedremo, dal numero degli elementi del corpo organico, e dalla proporzione in cui questi elementi trovansi riuniti. V' ha dei casi in cui la sostanza organica soffre un principio di distruzione, senza trovarsi esposta a straniera influenza, come molto spesso avviene pei liquidi organici; in altri casi ancora, la scomposizione dipende dalla nascosta ed ignota influenza di taluni corpi solidi, influenza della quale ci offrono esempi, l' azione del fermento su la soluzione di zucchero, e l' azione che esercita su l' alcool la polvere di platino, ripristinata dall' alcoole. Nella disposizione della natura organica tutto è con così grande precisione calcolato, che non si uniscon mai grandi quantità di corpi, i cui elementi son combinati a modo delle materie organiche; spenta che è la vita, i ligami organici che riuniscono gli elementi incominciano a sciogliersi, e la separazion loro deffinitiva e compiuta vien favorita e terminata dalle operazioni che ordinariamente eseguonsi alla superficie del nostro globo. Similmente rari e poco numerosi sono i casi nei quali un corpo organico, privo di vita, sfugge per molto tempo a tale separazione, anche quando adoperansi tutti i mezzi di conservazione che somministrar possono le arti. Finalmente i prodotti che non sono stati distrutti dagli agenti della natura morta son consumati dalle sostanze organizzate che nascono, e che si assimilano i residui delle sostanze morte.

In quanto ho precedentemente esposto, non mi è sempre riuscito di separar la storia delle combinazioni dei corpi organici con altri

corpi, dalla descrizione dei fenomeni e dei prodotti che risultano dalla loro scomposizione cagionata da taluni agenti; di fatto questa scomposizione constituisce spesso una delle più essenziali proprietà dei corpi che si descrivono, per il che non può ommettersi senza alterare l'ordine. Questa descrizione è stata dunque data in tutt' i casi dei quali è discorso; e perciò ho trattato della saponificazione dopo aver fatta la storia degli olii, e degli acidi azzurri descrivendo le proprietà dell' indaco. Ora, dopo aver dato uno sguardo generale su i varii modi di scomposizione che i corpi organici posson sperimentare in diverse circostanze, mi rimane a descrivere un numero limitato di prodotti di scomposizione e che non sono stati ancora trattati in particolare.

I modi di distruzione che debbo descrivere sono i seguenti: 1) per l' influenza dei corpi alogeni, degli acidi, delle basi salificabili e di taluni sali; 2) per la fermentazione e per la putrefazione; 3) per l' azione del calore (distillazione secca e combustione).

1) *Distruzione delle materie vegetali coi corpi alogeni, con gli acidi, con le basi salificabili e con taluni sali.*

A. *Azione de' corpi alogeni.*

L' azione che i corpi alogeni semplici esercitano su i corpi organici è considerevolissima. La maggior parte di questi ultimi ne rimangon modificati nella composizione loro. Su questa azione poggian le proprietà che ha il cloro di scolorire e d'imbianchire i colori vegetali, di privar del loro odore i corpi odoriferi e di distruggere i miasmi contagiosi. Il cloro, tra i corpi alogeni, agisce con maggiore energia e quasi con la medesima forza il bromo, ma il iodo ha una azione molto più debole. Non è stata per anco studiata l' azione del fluoro. Rispetto ai corpi alogeni composti, troppo deboli sono le affinità loro per produrre importanti cambiamenti nella composizione dei corpi organici. Come nelle parti precedenti di quest' opera ho riferito, trattando di ciascun corpo, quanto conoscevasi sul modo come comportavasi col cloro, col bromo e col iodo, non considererò qui tali reazioni che sotto un punto di vista generale teoretico.

I corpi alogeni possono spiegare la loro influenza in due circostanze che importa di distinguere, cioè *con o senza il concorso dell' acqua*. Nell' uno e nell' altro caso, la loro tendenza ad unirsi coll' idrogeno, sembra esser la cagione degli effetti che producono.

Allorchè *un corpo alogeno in istato anidro* esercita un'azione scomponente sopra una sostanza organica, formasi quasi sempre un idracido, il quale e qualche volta ritenuto in combinazione col corpo alterato, ma che, più spesso, svolgesi in istato gassoso. In alcuni casi, nei quali il corpo organico non contiene ossigeno, e può esser considerato come un radicale composto, dotato della proprietà di combinarsi coll' ossigeno, col solfo, coi corpi alogeni, ecc., il corpo alogeno è assorbito, ed allor producesi, pogniam caso, col cloro, un cloruro, un clorido, o una mescolanza dei due a norma delle circostanze. Ma l' avidità del cloro per l' idrogeno è tanto grande, che questa reazione avviene radamente senza scomposizione parziale del

radicale, e produzione di acido idroclorico, di guisa che, nelle sperienze, spesso complicatissimo è il risultamento. In altri casi, nei quali il corpo organico analogo ai radicali inorganici può, perdendo dell'idrogeno, produrre un altro radicale insignito di più forti affinità, questo si forma; si svolge acido idroclorico, il radicale formatosi si combina col cloro, e tali fenomeni continuano fino a che il corpo sottoposto all'esperienza sia compiutamente scomposto, o che cessi di essere a contatto col gas cloro. Allora cessa ogni reazione, a meno che il cloruro, assorbendo una nuova quantità di cloro, non passi allo stato di clorido. Allorchè s'innalza la temperatura della combinazione prodotta un poco al di sopra del punto in cui si è formata, svolgesi, in molti casi, dell'acido idroclorico, e formasi un cloruro di un altro radicale, che contiene la stessa quantità di carbonio, ma una minore quantità d'idrogeno del radicale del clorido scomposto. La stessa scomposizione producesi dagl'idrati alcalini. L'alcali s'impadronisce del cloro che sarebbesi svolto allo stato di acido idroclorico e l'idrogeno si porta sull'ossigeno dell'alcali. Spesso il bromo produce gli stessi fenomeni del cloro, ma in taluni casi toglie meno idrogeno del cloro, formasi un bromuro od un bromido di un radicale più idrogenato di quello che risulta dall'azione del cloro. Spesso l'azione del iodo differisce molto da quella dei corpi citati, ma è stata così poco studiata, che non può indicarsi in modo generale.

Esponendo gli ossidi organici, azotati o non azotati, all'azione del gas cloro secco, spesso avviene che il cloro è intieramente assorbito, e che non si svolge idrogeno, se non a mite calore. Ma allora i prodotti si complicano, e formansi varie combinazioni. Questi fenomeni però sono ancor poco conosciuti. Meriterebbero di formar l'oggetto di particolari indagini, nelle quali dovrebbesi avere in mira di determinar generalmente la maniera con cui gli ossidi organici si comportano col cloro. Da quanto può giudicarsene dalle sperienze fatte con altro scopo, sembra che in questi fenomeni formasi dell'acido idroclorico ed un ossido a radicale meno idrogenato, il quale, talvolta, unisicesi o con una parte di acido idroclorico, o col cloro. In altri casi, pare avvenir formazion simultanea di varie combinazioni, per esempio di un altro ossido; di un altro cloruro, di acido idroclorico, ecc. Riguardo alla maniera con cui agiscono gli ossidi azotati, come l'induco, la caffeina, l'albumina vegetale, non ne sappiamo assolutamente nulla.

Tali sono le conoscenze che abbiamo su questa materia. Sono, come scorgesi, tanto vaghe ed incerte, che riuscirebbe impossibile il volerne dedurre conseguenze o leggi generali. Nondimeno Dumas ha stabilito alcune leggi che riferirò.

1° Allorchè il cloro si impadronisce dell'idrogeno di un corpo privo di ossigeno e di acqua per isvolgerlo allo stato di acido idroclorico, ciascuno atomo d'idrogeno tolto è surrogato da un atomo di cloro, il quale rimane in combinazione col residuo.

2° Se il corpo organico contiene dell'idrogeno, lo stesso fenomeno si produrrà.

3° Se il corpo organico contiene dell'acqua combinata, l'idrogeno dell'acqua potrà esser trasportato dal cloro, senza che un'altra

porzione di questo corpo lo sostituisca nel residuo. Ma quando il corpo privato dell' idrogeno dell'acqua perde una novella porzione di questo corpo, questa è sostituita nel residuo da un numero uguale di atomi di cloro.

Queste leggi, stabilite dietro alcuni rari esempii esaminati da Dumas, han sofferta la sorte di tutte le premature generalizzazioni, val quanto dire che un gran numero di casi esaminati in prosieguo si son riconosciuti come eccezioni.

Laurent ha cercato di estendere e di generalizzare queste leggi di Dumas, aggiungendovi molte regole nuove, il cui tema principale può enunciarsi nel modo segnente: allorchè un radicale composto di varii atomi di carbonio e d' idrogeno abbandona una parte di quest'ultimo all' ossigeno o ad un corpo alogeno, gli atomi d' idrogeno tolti son sostituiti dallo stesso numero di atomi dell' ossigeno o del corpo alogeno. Questi entrano in combinazione col residuo e il prodotto può ancora considerarsi come un radicale, fino a che gli atomi del corpo elettronegativo sostituiscono quelli dell' idrogeno scacciato, sostituzione che non altera la forma nè lo stato di neutralità del corpo; ma se il radicale primitivo o quello che ne risulta, combinasi con novelle quantità di ossigeno o di cloro o anche d'idrogeno otterrassi un acido o una base. L' eliminazione di un atomo di carbonio, distrugge al contrario il radicale e lo scompone in varii altri. Tali leggi però non han veruna scientifica utilità, non sono importanti che per la storia della scienza.

Allorchè l' *acqua concorre coll'azione dei corpi alogeni* sulle sostanze organiche, il fenomeno che producesi consiste principalmente in una ossidazione, nella quale l'acqua è scomposta in idrogeno che si porta sul corpo alogeno, e in ossigeno che si unisce alla sostanza organica o ai suoi componenti, i quali posson d' altronde combinarsi o separarsi in molti diversi modi. Il corpo alogeno può diventare esso stesso un componente del prodotto o dei prodotti: giacchè l' operazione può diventare complicata e dare origine a diversi prodotti. Sebben l' azione del cloro sui corpi organici umidi o disciolti sia stata meglio studiata di quella che esercita sui corpi organici secchi, pure tali indagini si son sempre limitate alla produzione di una certa combinazione novella senza badare agli altri prodotti che formansi contemporaneamente. Quindi è che questa azione dei corpi alogeni è tanto poco conosciuta per quanto deve necessariamente formare l' oggetto di uno studio speciale ed esteso sugli ossidi organici di varie specie, prima che sia possibile di stabilire generalità sulla teorica dei fenomeni dei quali si tratta.

Non è facil cosa fare esperienze sull' azione dei corpi alogeni, segnantemente del cloro, di maniera tale che la quantità di tutti i prodotti possa essere determinata con esattezza. Ordinariamente si empie una boccia con turacciolo smerigliato di gas cloro secco per quanto è possibile, vi si introduce sollecitamente la sostanza sulla quale vuolsi operare e della quale si è determinato il peso, si chiude la boccia e si abbandona l' operazione a sè stessa. In alcune occorrenze fa mestieri aiutare l' azione col calore; in altre l' azione non si produce se non mercè i raggi diretti del sole. Quando si considera un

operazione come terminata, si capovolge la boccia e si apre sotto il mercurio. Se questo s' innalza nella boccia esso è stato assorbito dal cloro e si determina con sollecitudine il volume del gas rimanente. Vi s' introducono quindi delle stille di acqua, le quali assorbono il gas acido idroclorico, del quale si determina il volume. Ma è difficile di eseguire quest' operazione in maniera da ottenere risultamenti esatti. È preferibile esporre ad una corrente di gas cloro secco il corpo perfettamente disseccato e pesato, in un cannello a palla. Se il cloro non ispiega azione al calor dell'ambiente, la palla collocata secondo i casi, in un bagno di acqua, di acido solforico, o, ciocchè è preferibile, in un bagno di cloruro di zinco, deve innalzarsi la temperatura fino al punto necessario per avvenire la reazione, badando che il calore non giunga mai al grado che basterebbe di per sè solo a scomporre il corpo organico. Si continua l' operazione fino a che non formasi più acido idroclorico. Allorchè vuolsi determinare la quantità di questo si fa passare il gas a traverso dell' acqua che scioglie l' acido idroclorico e lascia svolgere il cloro in eccesso dopo essersene saturata. Il gas cloro si scaccia dall' acqua prima con mite calore e poi agitandola con amalgama di argento sciolto nel mercurio; in seguito di che si determina la quantità di acido idroclorico contenuta nell'acqua col processo ordinario, mercè il nitrato di argento. Se il corpo formatosi non è volatile, si determina la quantità di cloro che ha assorbito, mescolandolo esattamente con un grande eccesso di carbonato di potassa o di soda, e riscaldando la mescolanza in crogiuolo di platino fino a che il corpo organico rimanga distrutto. Il sale si scioglie, si neutralizza con l' acido nitrico e si precipita col nitrato di argento. Sarebbe forse più conveniente servirsi per questa operazione del carbonato di barite in vece del carbonato alcalino, giacchè al calor rosso una piccola quantità di cloruro potassico potrebbe volatilizzarsi. Se il cloruro del corpo organico è volatile, fa mestieri farlo passare in vapore sulla barite riscaldata al rosso. Non potendo in questo luogo entrare nei particolari di tali sperienze, mi limiterò all' indicazione delle idee generali. Più spesso la determinazione del corpo combinato col cloro deve farsi con la combustione con l' ossido rameico, giacchè è raro di giungere a separarlo altrimenti che per lo scambio con l' ossigeno, lo zolfo, ecc.

L' azione del cloro sulle materie organiche contenute nell' acqua spesso si produce lentamente. Dopo aver mescolato la sostanza con l'acqua vi si fa passare a traverso una corrente di gas cloro fino a che ne sia saturata. Si tura la boccia con turacciolo di vetro, e se, dopo un tempo più o meno lungo, il cloro sparisce, s' impregna di nuovo il liquore di questo gas. Queste specie di sperienze debbono ripetersi a temperature ineguali, attesochè i prodotti possono variare secondo la temperatura in cui si opera. Del resto è chiaro che a questo riguardo non possonsi dare particolarizzati precetti e che il metodo da seguirsi dipende in gran parte dall' ingegno inventivo dello sperimentatore. Nel dare gli schiarimenti precedenti ho avuto principalmente in mira di richiamare l' attenzione del leggitore sugli straordinarii vantaggi che la scienza può ritrarre da tali indagini.

B. *Azione degli acidi.*

Svariatissima è l'azione degli acidi sui corpi organici. Può intanto appartenere in generale ad una delle tre specie seguenti: 1) *azione catalitica pura e semplice*, nella quale gli acidi modificano la composizione dei corpi organici senza manifestare sensibile affinità per la sostanza prodotta e senza essi stessi soffrir mutamento nella loro composizione; 2) *azione catalitica accompagnata da affinità dell'acido per la sostanza prodotta*. È probabile che quest'azione avvenga nella maggior parte de' casi nei quali gli acidi, senza essi stessi scomporsi, alterano la composizione delle materie organiche; 3) *azione catalitica pura e semplice*, nella quale l'acido e il corpo organico reciprocamente scompongonsi.

1) *Influenza catalitica semplice.*

Non conosciamo se non piccolo numero di casi di questa specie d'influenza, ma essi sono tutti di una grande importanza scientifica. Deve però presumersi essere molto più generale di quello che si stima. All'avvenire è riserbato l'impegno di dimostrare sino a quali limiti può essa estendersi. Per ora ne riferisco tre esempî, cioè: 1° quello che è stato già menzionato nel sesto tomo e nel quale gli acidi trasformano lo zucchero di canna, l'amido, la gomma, ecc., in gomma di amido, e quindi questa in zucchero di uva, o, con più prolungata azione degli acidi, in una sostanza particolare analoga all'apotema di estrattivo e la cui formazione si descriverà in prosieguo. 2° La produzione di una sostanza particolare, la xiloidina, per l'azione dello acido nitrico concentrato su differenti sostanze vegetali; 3° la trasformazione dell'alcool in etere ad un calore di circa 140°.

Al calor dell'ambiente quest'azione degli acidi si esercita con molta lentezza, ma aiutato dal calore diventa spesso rapidissima. Riferirò in questo luogo i due primi casi; rispetto al terzo ne tratterò dopo di avere descritto l'alcoole.

1. La trasformazione dell'amido, ecc. in gomma ed in zucchero di uva è stata già descritta nel sesto tomo. Tutti gli acidi, organici od inorganici che sieno, esercitano questa azione. Gli acidi forti agiscono con maggiore energia degli acidi deboli e il tempo di che han bisogno per produrre il fenomeno è tanto più breve per quanto sono più concentrati. Ma la loro azione non è terminata allorchè si è formato lo zucchero di uva. Non cessa, se non dopo la trasformazione di questo in acqua e in un corpo bruno polveroso, quasi che insolubile nel liquore. Quest'ultima azione è stata scoverta e determinata da Malaguti. Boullay il giovane intanto aveva già prima di lui osservato che in talune circostanze l'acido nitrico poteva produrre con lo zucchero di canna un corpo bruno.

Malaguti ha trovato che unendo una soluzione di zucchero di canna con un acido e mantenendo la mescolanza in vaso chiuso, a un calore prossimo ai 100°, il liquore tosto prende un color gialliccio e quindi bruniccio e deposita una sostanza bruna, in parte in istato polveroso, in parte in iscaglie splendenti. Questo fenomeno si pro-

duce anche, sebben lentissimamente al calor dell'ambiente. In generale avviene tanto più rapidamente per quanto vi è più acido e più avanzato è il calore; sempre l'azione si esegue sollecitamente sotto una continuata ebollizione. Con questo mezzo riesce distruggere fino alle ultime vestigia di zucchero, quantunque l'alterazione si rallenti a misura che diminuisce la quantità di zucchero nel liquore. In questo fenomeno non formasi altra sostanza tranne l'acqua e il corpo bruno che si precipita; l'acido riman libero nel liquore e la sua quantità non è nè accresciuta, nè diminuita. Gli acidi solforico, nitrico e idro-clorico producono quest'alterazione catalitica con maggiore energia; vengon dopo l'acido fosforico, l'acido arsenico, e gli acidi vegetali forti; ma vi sono anche degli acidi deboli, per esempio l'acido arsenioso, che godono in un grado notevole di questa proprietà. Quando si usa l'acido nitrico, questo non è scomposto e non formasi il menomo vestigio di un grado inferiore di ossigenazione dell'azoto.

Allorchè l'operazione che noi stiamo studiando eseguesi al contatto dell'aria, ottiensi in oltre dell'acido formico; ma la formazione di questo corpo non è dovuta alla forza catalitica dell'acido; deesi attribuire alla ossidazione del corpo bruno a scapito dell'aria. Così la quantità dell'acido formico è variabile secondo che l'aria più o meno facilmente affluisce.

Boullay come Malaguti indica che questo corpo bruno è perfettamente identico a quello che trovasi nel terriccio o nell'*humus* e gli dà per questo motivo il nome di ulmina. Descrivendo nel tomo precedente i componenti della corteccia di olmo, ho manifestato la mia opinione sulla origine e la non ammissibilità di questo nome. Perciò mi servirò ora del nome di *umina* derivato da *humus*.

Umina ed acido umico. Questi due nomi indicano le due modificazioni isomeriche sotto le quali producesi il corpo che richiama la nostra attenzione; l'umina è il corpo bruno polveroso e l'acido umico è il corpo bruno che presentasi in forma di scaglie. Malaguti indica il metodo seguente come il più conveniente per prepararli. Si sciolgono 10 parti di zucchero di canna in una mescolanza di 1 parte di acido solforico concentrato e di 30 parti di acqua e si fa bollire il liquore in vaso aperto. Dopo 3/4 d'ora di ebollizione incomincia a prodursi una schiuma bruna che si raccoglie a poco a poco. L'acqua si sostituisce a misura che si svapora e si continua a raccogliere la schiuma fino a che non se ne forma più. Dopo averla mescolata con acqua pura si mette sopra un filtro e lavandola si priva dell'acido aderente. Dopo il disseccamento si scorge, che una porzion della massa è in iscaglie ed un'altra in istato polveroso. Le scaglie che sono acido umico fanno rosso il tornasole e si sciolgono negli alcali; la polvere o l'umina è perfettamente neutra ed insolubile negli alcali. In conseguenza si separano l'una dall'altra con debole soluzione d'idrato potassico, dalla quale l'acido umico è quindi precipitato con un'acido. Presentasi allora in fiocchi bruni, insolubili nell'acqua. Facendo bollir questi coll'acqua trasformansi a poco a poco in una polvere non più solubile negli alcali; in somma passano allo stato di umina. Da ciò si scorge che la forza catalitica dell'acido produce prima dell'acido umico, e che questo forma quindi l'umina per cagion del-

l' ebollizione; questa conseguenza risulta dal pari dal non formarsi scaglie di acido umico, allorchè l'azione dell'acido si esercita lentamente a calor meno avanzato.

Malaguti ha trascurato di esaminare la maniera con cui questi corpi si comportano coll' alcool, coll' etere, con gli olii grassi, gli olii volatili e gli acidi concentrati; e non ha egli studiate le proprietà delle combinazioni dell' acido umico con gli alcali, con le terre e con gli ossidi metallici. Egli ha trovato coll' analisi che i due corpi dei quali si tratta hanno la medesima composizione. La sua analisi ha dato:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	57,48	2	57,611
Idrogeno	4,76	2	4,703
Ossigeno	37,76	1	37,686

Questa composizione, $C^2 H^2 + O$ è per conseguenza semplicissima; rappresenta il primo grado di ossidazione del radicale dell' acido formico. Questo ultimo acido producesi per l' assorbimento di due atomi di ossigeno, ciò che spiega benissimo la sua formazione nella preparazione dell' umina.

La composizione però dell' acido umico è molto meno semplice di quello che crederebbesi dietro l' analisi precedente.

Malaguti ha tentato di determinare la capacità di saturazione dell' acido e il suo peso atomistico coll' analisi degli umati di ossido di argento e di ossido di rame. Avendo con questo mezzo ottenuto un peso atomistico tra 4062,84 e 4146,7, egli considera l' acido umico come formato di $C^{30} H^{30} + O^{15}$; ma allora il peso atomistico non sarebbe che di 3980,82. Non ha egli analizzato veruno dei due umati con la combustione. V' ha intanto motivo a presumere che l' acido umico libero che è stato analizzato conteneva dell' acqua, mentrechè il sale di argento conteneva l' acido anidro. Supponendo che l' acido libero analizzato era composto di $C^{32} H^{32} O^{16} = C^{32} H^{30} O^{15} + H_2 O$ l' acido anidro deve avere per formola $C^{32} H^{30} O^{15}$ ed il suo peso atomistico deve essere 4133,19 numero che si approssima al peso 4146,7 dedotto dalla analisi del sale di argento per la quale la più gran quantità di questo sale erasi adoperata. È importante di rischiarare quest' argomento e di studiare con diligenza le proprietà degli umati. Avvegnacchè se è dimostrato che l' acido umico ottenuto di tal maniera è identico all' acido contenuto nel terriccio, sarà possibile di conoscere questo nel suo massimo grado di purezza. Queste sostanze appartengono agli ultimi prodotti nei quali passa la composizione organica a combinazioni binarie ed inorganiche ed in conseguenza meritano una molto maggiore attenzione.

È possibile che l'apotema degli estratti contenga dell'acido umico, unito a porzioni degli estratti in una scomposizione meno avanzata, e che la trasformazione di quest' acido coll' ebollizione in un corpo indifferente, consiste nella produzione del composto semplice $C^2 H^2 O$; vedremo in prosieguo che questo composto trovasi anche nel terriccio.

Malaguti ha tentato di spiegare in questo modo la produzione dell' umina ottenuta mercè dello zucchero:

6 atomi di umina	$= 12\,C + 12\,H + 6\,O$
6 atomi d' acqua	$= 12\,H + 6\,O$
1 atomo di zucchero di canna idrato	$= 12\,C + 24\,H + 12\,O$

6 atomi di umina	$= 12\,C + 12\,H + 6\,O$
8 atomi d' acqua	$= 16\,H + 8\,O$
1 atomo di zucchero di uva idrato	$= 12\,C + 28\,H + 14\,O$

Quanto precede ci dispensa da qualunque altra spiegazione su la trasformazione dell' amido.

Bouchardat ha ripetute ed estese le sperienze di Malaguti. Egli ha trovato che lo zucchero di canna trasformasi più presto in acidoumico dello zucchero di uva e dell' amido e che la trasformazione dello zucchero di uva procede anche meno presto, se si fa precedentemente cristallizzare. Ciò si rannoda in qualche guisa al fatto scoverto da Biot, cioè che una soluzione di zucchero di uva cristallizzato non agisce allo stesso modo su la luce polarizzata della soluzione dalla quale si fa questo zucchero cristallizzare. Bouchardat ha trovato inoltre che nella loro azione sullo zucchero gli acidi incominciano a toglierli la proprietà di cristallizzare. Allorchè si riscalda 1/3 ad 1/10 per 100 di acido solforico, e specialmente di acido nitrico, con lo zucchero sciolto nel triplo del suo peso di acqua, fino a che il liquido incomincia a colorirsi, ottiensi dello zucchero non cristallizzabile, sebben senza colore e di sapore dolcissimo. Non può affermarsi che questo zucchero non cristallizzabile constituisce una varietà particolare dello zucchero, atteso che Bouchardat ha trovato che una mescolanza di zucchero di canna e di zucchero di uva sciolti in acqua, non cristallizza, a meno che non vi sia un dato eccesso di zucchero di canna.

Una mescolanza di parti uguali di queste due specie di zucchero gli ha appena dato 1/5 di zucchero di canna cristallizzato. Trattando la soluzione di zucchero con una quantità di acido solforico uguale ad 1/25 del peso dello zucchero, facendola bollire per qualche minuto fino a che s'imbrunisce la massa, e quindi neutralizzandola con carbonato di calce, ottenne uno sciroppo bruno, di sapore in parte amaro, in parte dolce, e che egli considera, forse a torto, non per una mescolanza, ma per una particolare varietà di zucchero, formante il passaggio all' umina.

Xiloidina. Braconnot ha mostrato che l'acido nitrico concentrato e senza colore, posto al calore dell' ambiente a contatto di varie sostanze vegetali, vi esercita una forza catalitica della quale ha studiato un caso. Una mescolanza di amido, di inulina, di segatura di legno, di gommaadragante o di saponina con acido nitrico concentrato, sufficiente a farne poltiglia, può essere riscaldata fino ad una data temperatura senza che svolgasi gas deutossido d'azoto. In questa operazione la massa trasformasi in mucillagine densa che col raffreddamento rappigliasi in gelatina. L' acqua fredda coagula questa mucillagine, ne estrae l' acido e deposita l' amido in istato di perfetta alterazione ma senza perdita o

aumento di peso. Questo corpo è la xiloidina. Dopo avere separato l'acido con le lavande, e seccata la xiloidina, essa è polverosa bianca insipida e non fa rosso il tornasole. Riscaldandola sopra una carta si fonde e si carbonizza ad una temperatura alla quale questa resta inalterata. La xiloidina è infiammabilissima.

Distillata riman per residuo 1/8 di carbone poco combustibile e produce un liquido contenente dell'acido acetico. Si combina col iodo e diventa gialla; il bromo non vi spiega azione. Nell'acqua bollente si ammollisce e si agglutina senza sciogliersi. Nell'alcool freddo è insolubile; piccola quantità ne scioglie l'alcool bollente, ma col raffreddamento la soluzione s'intorbida. L'acido solforico concentrato la scioglie senza colorirsi.

2) *Azione catalitica con affinità dell'acido pel corpo prodotto.*

Questa specie di azione appartiene principalmente agli acidi che si liquefanno con piccolissima quantità di acqua, per esempio, agli acidi solforico, fosforico ed arsenico. Conosciam già molti esempii di sostanze vegetali, le quali sciolte che sono al calor dell'ambiente nell'acido solforico a poco a poco cambiano di colore e percorrono le gradazioni di giallo di rosso di bruno, più raramente di azzurro di verde, senza che l'acido soffra cangiamento nella composizion sua. Si può precipitare la sostanza disciolta ed alterata mercè un'aggiunta di acqua; qualche fiata però la precipitazione non avviene se non neutralizzando l'acido con un alcali. Tra le numerosissime sostanze che nella maniera testè indicata si comportano, mi limiterò a citare la salicina, la populina, la piperina, la picrotossina, la colombina, l'artanitina e la cetrarina. La necessità di usar l'acqua o una base per precipitare le sostanze prodotte, pruova che un'affinità per l'acido ha tenuto questa in dissoluzione, ed ha forse contribuito alla formazione loro.

I cambiamenti di colore che percorre insensibilmente una simile dissoluzione nell'acido solforico, indicano che la forza catalitica produce successivamente varie combinazioni determinate, come lo abbiam notato per l'amido la gomma lo zucchero di canna, che si trasforman prima in gomma di amido, quindi in zucchero di uva e da ultimo si separano in istato di acido umico. Sebben l'acido solforico manifesta un'affinità sui prodotti intermedii che formansi in queste reazioni, può però avvenire che non agisca sul risultamento finale della catalisi. Ciò vien provato dal seguente esempio recentemente pubblicato da Robiquet.

Acido gallico ed acido solforico concentrato. Unendo 1 parte di acido gallico con 5 parti di acido solforico concentrato ed a poco a poco portando fino a 140° il calor del liquore, che è senza colore, questo diventa giallo, giallo-rosso ed in fine rosso-carminio carico. Facendo poi raffreddare il liquore depositansi dei grani cristallini rossi. Aggiungendovi dell'acqua ottiensi maggior quantità di tal corpo rosso, il quale in questo caso in parte precipitasi in fiocchi, in parte in cristalli granosi. Questa sostanza è un acido particolare cui Robiquet ha dato i nomi di acido *meta-ellagico* e di acido *ellagico metamor-*

fico. Se ne ottiene da un mezzo ad un terzo del peso dell'acido gallico adoperato. Quest'acido è rosso-cremisi e senza odore ed insipido; a 120° perde 10,5 per o/o di acqua e prende un aspetto appannato. Riscaldato più fortemente l'acido anidro parzialmente sublimasi in piccoli cristalli rosso-cinabro; questi depositansi sulla parte della massa che carbonizzasi. L' acqua bollente ne scioglie 3/10000 del suo peso. È solubilissimo in una soluzione di idrato potassico; quando la soluzione è saturata non più reagisce a modo degli alcali. Secondo l' analisi di Robiquet è composto di $C^7 H^4 O^4$ come l'acido ellagico e per questo motivo gli ha dato il nome surriferito. Robiquet però non dice se la capacità di saturazione dell' acido si accorda con questa formola. Del rimanente il colore dell' acido e il modo come comportasi il sale potassico pruovano che differisce dall' acido ellagico. Svaporando la soluzione d' idrato potassico saturata dall'acido, cristallizza un sale colorito, solubilissimo in acqua. Questo corpo rosso però adoperasi come materia colorante, e produce le medesime gradazioni di colore della robbia; ma i colori che somministra sono alquanto più appannati di quelli della robbia e non resistono all' acqua di cloro.

Acido tartrico ed acido solforico. Sciogliendo l' acido tartrico nel-l' acido solforico concentrato, soffre un' alterazione catalitica, l'acido solforico s' impadronisce di una parte dell' acqua sua e, senza modificare le proporzioni relative dei suoi componenti, lo trasforma in un nuovo acido, d' una capacità di saturazione diversa, e che descriverò in prosieguo trattando dell' acido prodotto dall' azione del-l' acido nitrico sullo zucchero e che era stato confuso con l' acido malico.

Fibra vegetale ed acido solforico. Nel tomo precedente ho riferito che il lino, il cotone, la segatura di legno ed altri corpi analoghi, trattati con l' acido solforico somministravano la stessa specie di gomma e di zucchero che l' amido, ma che in questi fenomeni l'acido mutavasi di proprietà, e trasformavasi in un acido affatto diverso, che ha ricevuto i nomi di acido *vegeto-solforico* e di *acido del legnoso*. Abbiam già studiato varii acidi somiglianti, per esempio, l' acido benzo-solforico l' acido benzido-solforico l'acido indaco-solforico (V. il tomo precedente) e ne descriverò altri in prosieguo. Nel tomo precedente ho esposte alcune idee sulle proprietà generali di questi acidi. Tali idee sono state estese da indagini che ho intraprese dopo la pubblicazione del tomo citato e che mi occupano ancora. Esporrò in poche parole i risultamenti ai quali sono giunto e che correggono all'intutto le indicazioni anteriori. Nell' atto delle reazioni delle quali si tratta l' acido solforico si combina con un corpo organico che da allora ne forma una parte constituente inseparabile, e l' accompagna nelle sue combinazioni con le basi. Talvolta questo corpo organico è un ossido, tal'altra non contiene ossigeno. Può avvenire che l'acido conservi la sua capacità di saturazione primitiva o che ne perda la metà. In qualche caso la diminuzione di capacità di saturazione dipende da che il corpo che si è combinato con l' acido fa l' uffizio di base, e da che l'acido prodotto deesi allora considerare come un bisolfato di questa base, nel quale l' altra metà dell' acido può esser neutralizzata da una base inorganica, in maniera che formasi un sale neutro e due basi. A

questa categoria appartengono le combinazioni che l'etere produce non solo coll'acido solforico, ma con molti altri acidi ancora organici ed inorganici. I sali della specie che noi consideriamo han per carattere, essendo riscaldati con eccesso di una base inorganica energica, come per esempio l'idrato di potassa, di trasformarsi in solfati ordinarii e di abbandonare la base organica. V'ha però dei casi nei quali una base forte, in qualunque eccesso si adopera, non può separar nulla. In questi casi la diminuzione della capacità di saturazione dee dipendere da altra cagione. È possibile che l'acido nuovo, invece di acido solforico, non contenga più se non dell'acido ipo-solforico, la cui capacità di saturazione sembra divenire metà minore quando lo si considera come acido solforico. È difficile di dimostrare con certezza che in tal modo avvengano le cose, si è però giunto a verificar quest'assertiva per un acido, cioè l'acido naftalisolforico, nel quale eransi ammessi 2 atomi di acido solforico, ma che non contiene se non 1 atomo di acido iposolforico in combinazione col corpo organico. Quest'acido si descriverà in prosieguo. Dietro ciò deesi presumere che avviene lo stesso in tutt'i casi nei quali la capacità di saturazione dell'acido solforico trovasi per metà diminuita, e l'ebollizione con eccesso d'idrato potassico non può trasformare il sale potassico in solfato di potassa. Come una pruova che il sale contenga dell'acido ipo-solforico, Liebig riferisce che, quando si riscalda la mescolanza di un simile sale, a base di potassa, con eccesso d'idrato di potassa, prima fino a secchezza, e quindi fino a che il corpo organico incomincia a scomporsi, che si scioglie il residuo nell'acqua e che si soprassaturi il liquore con acido idroclorico, svolgesi dell'acido solforoso, e la quantità di quest'acido è aumentata dall'ebollizione. Tale è infatto la maniera con cui comportasi l'iposolfato di potassa, allorchè si riscalda ad un dato grado coll'idrato potassico, ma è impossibile di produrre il fenomeno mescolando il solfato potassico coll'idrato potassico e con un corpo organico, e riscaldando il tutto fino a che quest'ultimo incomincia a carbonizzarsi. La presenza però dell'acido iposolforico negli acidi la cui capacità di saturazione sembra esser divenuta metà minore, e i sali potassici dei quali non producono solfato potassico neutro con un eccesso d'idrato di potassa, deesi considerar come probabilissima fino a che non si studieranno gli acidi finora conosciuti sotto di questo aspetto.

Gli acidi solforico ed iposolforico non sono i soli corpi che producono acidi somiglianti a quelli che richiamano la nostra attenzione; altri acidi possono produrne ugualmente. L'acido nitrico, e forse l'acido nitroso, ne produce varii col combinarsi a talune sostanze vegetali ed animali, e se potessimo separar questi acidi energici dal corpo organico, è probabile che combinando questo corpo con altri acidi, si giungerebbe a formar combinazioni acide analoghe, anche con acidi poco energici. È possibile che si scopriranno in appresso dei metodi per trasportare il corpo organico da un acido ad un altro.

L'*acido del legnoso*, o *l'acido vegeto-solforico* di Braconnot, secondo questo chimico, produccesi nel preparare lo zucchero di legnoso con la segatura di legno o coi cenci di lino. Per ottenerlo si neutralizza col carbonato piombico la mescolanza bollita ed acida al-

lungata con acqua, si filtra il liquore per separarne il solfato piombico e si tratta col gas solfido idrico per precipitarne l'ossido piombico rimasto in soluzione. Il liquore, filtrato di nuovo, si svapora a mite calore a consistenza di sciroppo, poi si tratta coll'alcool che precipita la gomma e scioglie l'acido libero e lo zucchero. Si svapora l'alcool, si agita lo sciroppo che rimane coll'etere, che scioglie l'acido e rimane lo zucchero. La soluzione eterea è gialla e, dopo l'evaporazione, rimane un acido quasi senza colore, fortemente acido, quasi caustico, che allega fortemente i denti. Quest'acido non può ottenersi cristallizzato, attrae l'umidore atmosferico. Riscaldandolo al di sopra dei 20° s'imbruna e poco al di sotto dei 100° si scompone; in questo caso il liquido diventa nero, ed allungandolo con acqua deposita una materia carbonosa; contiene allora dell'acido solforico libero, precipitabile dai sali baritici. Ad un calor superiore ai 100° avviene la scomposizione con copioso svolgimento di gas acido solforoso. Quest'acido forma con tutte le basi dei sali solubilissimi. Non precipita il cloruro baritico, nè il sotto-acetato piombico; e, saturato con la barite o con l'ossido piombico, forma dei sali solubilissimi, che, disseccati, sono in masse gommose. Quasi tutt'i sali che forma quest'acido son deliquescenti ed insolubili in alcoole. I sali a base alcalina dolcemente riscaldati in vasi distillatorii somministrano dell'acido solforoso ed un residuo di sal neutro misto a carbone. Quest'ultimo fatto non dimostra però che l'acido di che discorriamo contenga dell'acido iposolforico.

3) *Azione degli acidi su le materie organiche per reciproca scomposizione.*

Quest'azione non è prodotta se non dagli acidi che possono esser disossidati per via umida, cioè dall'acido solforico e dall'acido nitrico, dagli acidi del cloro, del bromo, e del iodo, dagli acidi cromico e manganico. È probabile che l'azion scomponente degli acidi del cloro presenti degl'importantissimi e molto istruttivi fenomeni; ma l'azione di tali acidi è stata così poco studiata, che può considerarsi come ignota.

L'*acido solforico concentrato* che si fa agire su le materie vegetali a calor poco avanzato, vien ridotto allo stato di acido solforoso, che tosto diventa sensibile all'odorato; infin che quest'acido si svolge in forma gassosa, la massa s'inspessisce e diventa nera, e questa reazione continua fino a che l'intiera massa prende l'aspetto del carbone. In tal circostanza ottengonsi dei prodotti analoghi tra loro, anche quando adoperansi materie vegetali di natura molto diversa, perchè questi prodotti si avvicinano alla semplicità della composizione inorganica. Hatchett, che pel primo ha studiato questa reazione, ha trovato che moltissimi corpi, in tal guisa trattati, producono una sostanza solubile in acqua ed in alcoole. Questa sostanza, estratta dalla materia carbonosa insolubile, che rimane, precipita la soluzione di gelatina, per il che si è considerata come una specie di concino, e si è chiamata *concino artifiziale*. Secondo Hatchett, può ottenersi questo corpo coll'olio di lino, col sevo, con la canfora, la tere-

bintina (l'olio e la resina ne somministrano), col mastice, con la resina elemi, col belzoino, col coppale, col balsamo di coppaive, col balsamo di Tolù, col balsamo del Perù, con l'assafetida e col succino. La cera e la gomma ne dan poco, ed il sangue di drago, la gommagotta, l'incenso, la mirra, la gommammoniaco, il guaiaco, il cautchouc, la manna, la liquirizia, la gomma, lo zucchero, ed in generale tutti i corpi che dan molto acido ossalico quando si trattano coll' acido nitrico, non producono affatto concino artificiale. Per preparar questo corpo Hatchett fece sciogliere 1 parte della sostanza vegetale in 4,8 parti di acido solforico, e dopo aver fatto riposar la mescolanza per taluni giorni, la riscaldò dolcemente, fino a che non si svolse acido solforoso. Rimase una massa carbonosa, alla quale l'acqua tolse l' acido libero senza sciogliere il concino. Si lava bene coll' acqua; poi vi si versa sopra dell' alcool che scioglie il concino e rimane la materia carbonosa. Come l' acqua scioglie il concino, e che non può intanto servire ad estrarlo dalla materia carbonosa, è probabile che l' alcool contribuisca alla sua compiuta formazione. La soluzione alcoolica è di un bruno-carico, quasi nero, e svaporata somministra una sostanza estrattiforme, bruno-nericcia, dotata delle seguenti proprietà. Ha sapore astringente e debole odore di caramella. Alla distillazione secca non dà nè acido idrocianico, nè ammoniaca. Si scioglie nell' acqua, e la soluzione, che è bruna, è precipitata in bruno dai sali di stagno e di piombo. Il concino che ottiensi trattando la canfora coll' acido solforico è precipitato in bruno, anche dal cloruro calcico e dal solfato ferrico. Produce nella soluzione di gelatina un precipitato bruno, poco viscoso, insolubile nell' acqua bollente; concia le pelli, ma difficilmente. L' acido solforico concentrato lo carbonizza e lo distrugge; l' acido nitrico lo trasforma in un' altra specie di concino artificiale, del quale parlerò trattando dell' azione che esercita l' acido nitrico su le materie vegetali.

La *massa carbonosa* che rimane dopo il trattamento coll'acqua e coll' alcool, non è puro carbone; gli elementi dell' acido solforico entrano nella sua composizione, ed il suo peso eccede molto quello del carbone della materia vegetale distrutta, anche quando è stata privata, con la calcinazione in vaso chiuso, dell' acqua che ritiene.

Durante la calcinazione si svolge molto gas acido solforoso, gas solfido idrico, gas acido ed ossido carbonici, olio empireumatico ed un poco di acqua; il carbone che rimane contiene ancora dello zolfo e, secondo Chevreul, la quantità di quest' ultimo sarebbe sufficiente per produrre da 5 a 6 per 100 del peso del carbone di acido solforico. Il carbone trattato con soluzion di potassa le cede un corpo bruno, senza abbandonare lo zolfo che contiene, e che perciò non sembra trovarvisi allo stato di acido solforico. Chevreul ha trovato che questo carbone (proveniente dal trattamento con la canfora) fa rossa la carta di tornasole, dopo essere stato per molto tempo lavato, e finisce coll' aver esso stesso un sapor acido.

Acido nitrico. L' azione ch' esercita quest' acido su le materie vegetali è molto più energica di quella degli altri acidi, e più svariati sono i prodotti che ne risultano. Le materie vegetali e l'acido nitrico si scompongono reciprocamente, e del gas acido carbonico, del gas

ossido nitrico e, molto spesso, dell' acido idrocianico, si svolgono con effervescenza. I corpi che rimangono sciolti nel liquore, variano di natura, secondo che l' azione dell'acido nitrico è stata più o meno prolungata, e secondo la composizione della materia distrutta. La maggior parte delle sostanze vegetali sottoposte a questo trattamento danno dell' acido ossalico, e talune, al principio dell'operazione, somministrano dell' acido malico. Altre materie vegetali, come la gomma arabica, la canfora, il sughero, producono degli acidi particolari. Le resine, gli olii, e le materie ricche in carbonio producono, o delle combinazioni resinoidi, o una specie di concino molto degno di nota. Oltre i corpi citati, le materie nitrogenate somministrano delle sostanze amare, cristalline. Il sughero produce una specie di cera; il glutine e l' albumina vegetale, tra gli altri corpi, producono un grasso giallo che rassomiglia al sevo. Descriverò separatamente ciascuno di questi prodotti.

Acidi particolari, formati per l' azion dell' acido nitrico su varie materie vegetali.

Acido saccarico.

Nel 2° tomo di quest' opera ho riferito che l' azion dell' acido nitrico su lo zucchero, su l' amido, o su la gomma produce un acido che non è l' acido malico, ma che molto gli rassomiglia. È stato scoverto da Scheele che lo confuse coll' acido malico. Dopo quel tempo le ricerche fatte da me, da Vogel, e posteriormente da Trommsdorff padre, han fatto conoscere tra quest'acido e l' acido malico delle differenze che sembran dimostrare che quest' acido non può essere acido malico; ma tali indagini non han dato in risultamento la conoscenza della natura di quest'acido artificiale. Una delle più evidenti differenze è che il malato di ossido di piombo si scioglie nell' acqua bollente, e dalla soluzione cristallizza in piccole foglie, e che la porzione del sale di piombo che non si scioglie, si fonde in massa sotto l' acqua bollente, ciò che non accade pel malato di piombo artificiale. Guérin-Vary che ha in seguito studiato quest' acido, l'ha considerato come un acido particolare, composto, dietro l' analisi che egli ha fatta del sale di piombo, di $C^4 H^6 O^6$; egli l' ha chiamato acido *ossalidrico*, perchè, secondo lui, la sua composizione può esser rappresentata da 2 atomi di acido ossalico e 3 atomi doppii d' idrogeno. Egli ha descritto varii sali di quest' acido, ed indicando tra le proprietà, che il sale piombico di quest'acido cristallizza in iscaglie da una soluzione saturata al calor del bollimento e che l' ebollizione rammollisce l' eccesso di questo sale, egli ha dato motivo a congetturare, che le sue indagini pruovano forse tutto il contrario di ciò che ha voluto dimostrare; cioè che vi sia realmente dell' acido malico nell' acido così preparato. Meno antiche esperienze di Erdemann han mostrato che quest' acido è decisivamente un acido particolare; secondo lui, ha la medesima composizione in centesimi dell' acido tartrico, ma ha diverse proprietà. Questo risultamento non si accorda con le più recenti esperienze di Hess.

Per la preparazion dell' acido rinvio al tomo 2°; noto soltanto, che quando pubblicai quel tomo i seguenti particolari non si conoscevano. Allorchè si prepara l' acido facendo agire l' acido nitrico sullo zucchero o sull' amido, formasi simultaneamente all' acido, una porzione di gomma di amido e di acido umico, e quest' ultimo è quello che colorisce il liquore. Allorchè si precipita coll' alcool il liquore saturato col carbonato di calce, la gomma si precipita similmente, ed ottiensi questa coll' acido che la trasforma lentamente in acido umico, e con questo mezzo si colora prima in giallo, ed in ultimo in bruno. Quest' inconvenevole sparisce, almeno in parte, quando si prepara l' acido con la gomma. Erdmann ha ottenuto l'acido senza colore, neutralizzando l' acido bruno coll' ammoniaca, precipitando di nuovo coll'acetato di piombo e scomponendo il precipitato coll' idrogeno solforato. Il solfuro di piombo formatosi ha ritenuto l' acido umico. Il liquido essendosi di nuovo oscurato coll'evaporazione, si è di nuovo neutralizzato coll' ammoniaca e precipitato coll' idrogeno solforato; e queste operazioni si son ripetute fino a che l' acido perde la proprietà d' imbrunire coll' evaporazione; per giungere a tal punto è abbisognato ripetere cinque a sei volte l' indicato trattamento. Svaporando il liquore nel vòto, Erdmann ha ottenuto uno sciroppo limpido come l' acqua, che si è disseccato in massa gommosa, fragile e giallognola, che coll' attrarre l' umidore dell' aria si riduce in massa sciropposa. Guérin-Vary ha ottenuto uno sciroppo denso, di sapor fortemente amaro, di una densità di 1,416 a + 20°, e che attraeva l' umidore atmosferico, fino a che la sua densità scendeva ad 1,375. Del rimanente questo sciroppo è sembrato non aver sofferto alterazione nello spazio di varii mesi. Conservato per un mese in boccia chiusa, lo sciroppo concentratissimo ha depositato dei cristalli. Secondo tutte le apparenze tali cristalli erano acido tartrico. Lo sciroppo era solubile in tutte le proporzioni nell' alcool; era poco solubile nell' etere e nell' olio di terebintina, anche al calor del bollimento. L' acido nitrico lo trasformava in acido ossalico.

Erdmann ha trovato che i sali di quest' acido in soluzione han la proprietà di trasformarsi in poco tempo in tartrati. Dopo alcuni giorni il bisale di potassa si è trasformato intieramente in bitartrato di potassa. Ma i sali neutri trasformansi anche in tartrati, senza che altro si formi. Erdmann ha analizzato la combinazione dell'acido coll' ossido di piombo; invero preparando varie volte questo sale, non si è potuto ottenere in uno stato di composizione costante ed identica; ma è stato possibile di determinare la composizione dell' acido, frazionando il sale, determinando il quantitativo dell'ossido di piombo con una delle metà, e bruciando l' altra metà coll' ossido di rame; con questo mezzo Erdmann ha trovato che l' acido bruciato aveva esattamente la stessa composizione dell' acido tartrico che conteneva cioè $C^4 H^4 O^5$. L' analisi di Guérin-Vary si accorda con quella di Erdmann, in quanto che dà la formola $C^4 H^4 O^5 + H_2 O$, che è quella dell' acido tartrico idrato. Questo risultamento non avrebbesi dovuto ottenere, atteso che il sale piombico che Guérin-Vary ha bruciato può ottenersi in istato anidro. Queste esperienze sembrano dimostrare

che la trasformazione dell'acido di che si tratta in acido tartrico avviene allo stesso modo di quella di una delle modificazioni dell'acido fosforico in un'altra. Ecco perchè Erdmann ha chiamato l'acido di che discorriamo *acido metatartrico*, nome che considero così improprio come quello di acido metafosforico (*V.* t. 2°). Allorchè Erdmann ha tentato di determinare la capacità di saturazione dell'acido, le trasformazioni parziali in tartrati gli han somministrato dei risultamenti così variabili, che non ha ardito di decidere se la capacità di saturazione dell'acido è uguale o inferiore a quella dell'acido tartrico. L'analisi del sale zinchico eseguita da Guérin-Vary, non che quella del sale calcico fatta da Hess, e le sperienze di Fremy, che esporremo in appresso, sembrano dimostrare che la capacità di saturazione dell'acido è soltanto i 2/3 di quella dell'acido tartrico, o che un atomo di quest'acido formato di 3 atomi di acido tartrico, neutralizza 2 atomi di base.

Ho nel tomo 2° riferito una modificazione dell'acido tartrico scoverta da Braconnot, e che producesi con la fusione di quest'ultimo. A questa modificazione Erdmann ha paragonato il suo acido. Egli ha trovato che fondendo l'acido tartrico ad una temperatura alla quale non ingiallisce ancora, per conseguenza a 120°, e mantenendolo in questo stato fino a che una stilla del liquido si consolida sopra una lamina di vetro fredda, in massa chiara, trasparente e senza il menomo intorbidamento, l'acido tartrico trasformasi in acido saccarico. Secondo Buchner il giovine, ottiensi lo stesso acido con la fusione dell'acido racemico. Intanto l'acido formato con la fusione e i suoi sali, si trasformano più rapidamente in acido tartrico e in tartrati, dell'acido e dei sali preparati con altri mezzi; la trasformazione dei sali dell'acido ottenuto coll'acido nitrico esige un numero di giorni uguale al numero di ore che bastano per trasformare i sali dell'acido fuso; e sappiamo che l'acido libero preparato coll'acido nitrico può tenersi in soluzione per mesi intieri, senza che si separi allo stato di acido tartrico. Per l'opposto, l'acido formato con la fusione somministra già dei cristalli di acido tartrico, dopo alcuni giorni. Erdmann intanto ha trovato che la trasformazione in acido tartrico avviene tanto più lentamente per quanto più avanzata era la temperatura alla quale si è fuso l'acido. Io posso aggiungere, avere ottenuto un acido racemico fuso e sciropposo, che si è per varie settimane conservato senza solidificarsi, nè dar cristalli.

I sali dell'acido saccarico non sono stati studiati con precisione. Non ispirano tutta la desiderevole fiducia le indicazioni che si danno su questi sali, poichè si son considerati come puri dei sali contenenti i tartrati che vi si erano formati. Questa osservazione si applica particolarmente ai sali cristallizzati descritti da Guérin-Vary. Trommsdorff ha ottenuto da quest'acido dei sali non cristallizzabili. Si scopre facilmente che una parte del sale si è trasformata in tartrato, aggiungendo ad una soluzione concentrata del sale talune stille di cloruro di calcio, che precipita del tartrato di calce. Si possono in tal modo coagular delle soluzioni concentrate; ma quando si aggiunge dell'acqua, tutta la massa si ridiscioglie, allorchè non vi è acido tartrico.

Il *sale potassico* ha apparenza gommosa. Cristallizzerebbe secondo Guérin-Vary, in prismi a quattro pani.

Il *sale sodico* ha l'apparenza del sale potassico e, secondo Guérin-Vary, il sale acido stesso non cristallizzerebbe.

Il *sale ammoniacale* neutro non cristallizza; la svaporazione lo rende acido e lo fa cristallizzare in prismi a quattro pani. Con questo sale acido Guérin-Vary ha preparato l'acido che ha studiato. Dietro ciò sembra che il sale cristallizzato conteneva realmente l' acido saccarico e non già l' acido tartrico.

I sali *baritico*, *strontico* e *calcico*, formati neutralizzando l' acido allungato coi carbonati di queste basi, si disseccano in masse trasparenti le quali, dopo questo disseccamento, non si sciolgono se non difficilmente nell' acqua tanto fredda che calda. Allorchè si aggiunge alle soluzioni di questi sali una soluzione dell' idrato della terra, formansi dei precipitati solubili nell' acqua pura. Queste soluzioni contengono la base e l' acido in istato attissimo a formar dei tartrati; e perciò i precipitati disciolti cambiansi sollecitamente in tartrati che si depositano. Hess ha analizzato il sale calcico. Dopo averlo disseccato a + 100°, la sua composizione può essere rappresentata da $2CaO + 3(C^4 H^4 O^5) + 2H_2 O$.

Il sale *zinchico* si prepara per doppia scomposizione. Si precipita in polvere bianca, composta, secondo l' analisi di Guérin-Vary di $2 ZnO + 3(C^4 H^4 O^5) + 5 H_2 O$.

Il sale di *protossido di ferro* ottenuto dalla dissoluzione del ferro nell' acido, si dissecca in gomma di un verde-giallo.

Il sale *rameico* che ottiensi saturando il carbonato di rame, disseccasi allo stesso modo.

Il sale *piombico* è precipitato per doppia scomposizione. Il sale recentemente preparato ed ancor umido, unito a molt' acqua bollente e tenuto in ebollizione per qualche tempo, si scioglie in parte in quest' acqua e col raffreddamento si deposita in iscaglie sottili. La porzion non disciolta coll' ebollizione rapprendesi in massa, se però il sale non conteneva molto tartrato di piombo che impedisce la formazione di questa massa. Riscaldando una mescolanza di acido acetico e di saccarato calcico disciolti, ed aggiungendo a questa mescolanza dell' acetato di ossido di piombo, fino a che il precipitato incomincia a non più ridisciogliersi, il sale in iscaglie cristallizza col raffreddamento in maggior quantità, e la soluzione raffreddata somministra altri cristalli di questo sale, ciascuna volta che si fa bollire e che si abbandona al raffreddamento. Il sale squammoso bollito in acqua in parte si scioglie, e la porzion non disciolta si fonde per metà in un globetto. Per tale risguardo questo sale rassomiglia al malato di piombo; è però meno solubile nell' acqua, le sue foglie cristalline son più piccole ed hanno un aspetto diverso di quello del malato. La continuata ebollizione infine cambia il sale squammoso in tartrato. Secondo Guérin-Vary questo sale brucia con detonazione, allorchè si riscalda coll' acido nitrico.

Il *sale argentico*, ottenuto per doppia scomposizione, si precipita in massa gelatinosa, che tosto si annerisce e ripristinasi coll' ebollizione in argento o probabilmente in carburo di argento. Formasi allora un sale di argento che si scioglie nel liquido, in seguito di che questo contiene inoltre dell' acido ossalico novellamente formatosi.

Dietro le sperienze di Fremy, delle quali per altro non si è pub-

blicato che il risultamento sommario, la modificazione dell'acido tartrico, che abbiamo testè descritta, può anche ottenersi coll'azione dell'acido solforico concentrato. Sciogliendo dell'acido tartrico nell'acido solforico concentrato, riscaldando leggermente la soluzione, e separando gli acidi con uno dei processi ordinarii, dopo di avere allungata con acqua la soluzione, ottiensi un acido, che, seccato perfettamente nel vòto, contiene 2 atomi di acqua e 3 ($C^4 H^4 O_5$), e nel quale i due atomi di acqua son surrogati da 2 atomi di base, quando si satura l'acido con le basi. La soluzione allungata di quest'acido da sè stessa trasformasi in acido tartrico ordinario. Intanto allorchè si fa bollire questa soluzione, deposita un acido diverso, insolubile nell'acqua, avente la medesima composizione, ma una capacità di saturazione metà minore dell'acido adoperato, e che allo stato d'idrato può rappresentarsi con la formola 3 ($C^4 H^4 O^5$) + H^2O. Quest'atomo di acqua è sostituito da un atomo di base, quando si satura l'acido con una base. Questi fatti bene studiati sarebbero di grande importanza per la scienza, perchè somministrerebbero dei dati su le metamorfosi degli acidi, diverse inticramente dalle modificazioni isomeriche, delle quali gli acidi tartrico e racemico, e gli acidi citrico e malico offrono esempî, e che non si trasformano gli uni negli altri. Questa novella specie di metamorfosi è già stata riconosciuta per gli acidi del fosforo. Oltre le due modificazioni dell'acido fosforico, già descritte nel secondo tomo di quest'opera, se n'è in seguito scoverta una terza, il cui idrato può esser rappresentato da $P^2O^5 + H^2O$, e che per conseguenza possiede una capacità di saturazione metà minore di quella dell'acido nel fosfato di soda calcinato. Potrebbonsi forse collocar nella medesima classe di fenomeni i singolari cambiamenti di capacità di saturazione dell'acido citrico, dei quali ho fatto menzione descrivendo quest'acido nel secondo tomo. Ma la spiegazion forse di questi fenomeni abbisogna ancora di dati dei quali manchiamo.

Secondo le recenti indagini di Hess, l'acido prodotto dall'azion dell'acido nitrico su lo zucchero, non ha la composizione assegnatagli da Erdmaun, ma una composizione identica a quella dell'acido mucico. Secondo Hess, quest'acido per metà neutralizzato dalla potassa, dà cristalli di un sale acido, dell'apparenza del cremor di tartaro, e che può ottenersi puro, facendolo di nuovo cristallizzare da una soluzione preparata al calor dell'ebollizione. Cento parti di questo sale privato della sua acqua igrometrica, con la combustione han somministrato una quantità di carbonato di potassa, che conteneva 18,66 parti di potassa. Allorchè si unisce questo residuo con 100 parti di sale non iscomposto, ottiensi il sale potassico neutro. Il bitartrato di potassa contiene circa 25 per 100 di potassa. Da ciò segue almeno che l'acido del nuovo sale non è acido tartrico. Hess ha analizzato il sale di potassa con la combustione nell'ossigeno, e il sale piombico coll'ossido rameico. Con questi mezzi ha egli ottenuto per la composizione dell'acido il risultamento seguente:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	37,21	6	37,94
Idrogeno	4,21	8	4,13
Ossigeno	38,58	7	57,93

Il peso atomistico di quest' acido è 1208,56 , e la sua capacità di saturazione 8,276 o 1/7 del quantitativo di ossigeno. Ma questa composizione rappresenta un acido isomerico coll' acido mucico, che è formato di $2C^3H^4 + 7O$. Il suo sale acido di potassa è $= KO\, C^6 H^8 O^7 + H_2O\, C^6 H^8 O^7$.

I tre chimici che hanno studiato quest'acido essendo giunti a risultamenti che così poco si accordan tra loro , fa mestieri che un quarto mostri quale dei primi tre si è avvicinato alla verità. Frattanto ho stimato dover dare un nome particolare a quest' acido ed ho preferito quello di *acido saccorico* , che ne indica l' origine. Una volta l' acido ossalico portava il nome di acido saccarico ; ma questa circostanza non può ora più arrecar confusione.

Acido mucico.

L' *acido mucico* è stato scoverto da Scheele nel 1780. Si ottiene dalla gomma trattandola coll' acido nitrico , e da ciò trae il suo nome. Si può anche ottenere dallo zucchero di latte , ciò che aveva determinato Scheele a chiamarlo acido *saccolattico*. Si fa digerire una parte di gomma arabica con due di acido nitrico non molto forte , o una parte di zucchero di latte con sei di acido nitrico, fino a che incomincia a diminuire lo sviluppo gassoso. Col raffreddamento si precipita una polvere , la quale raccolta sopra un filtro, si lava con acqua fredda. Questa polvere è l' acido mucico. Si può anche ottenere un poco di acido mucico dalla soluzione, facendola digerire con altro acido nitrico; ma allora l' evaporazione somministra dell' acido ossalico, ed infine rimane un acido , che si considera come acido malico impuro. Laugier pretende che l' acido mucico preparato con la gomma contiene del mucato e dell' ossalato calcici , dei quali si può privare facendolo digerire nell' acido nitrico debole, sciogliendo poi nell' acqua bollente , filtrando e lasciandolo depositare col raffreddamento.

L' acido mucico ha sapor debolmente acido , avente una certa tal quale analogia con quello del cremor di tartaro. È bianco, polveroso , quasi insolubile nell' acqua fredda, ma solubile in sessanta parti di acqua bollente. Nel raffreddarsi la soluzione , un quarto dell'acido se ne precipita in polvere bianca , fina e cristallina. Quest'acido non è volatile. Alla distillazione si scompone e dà un acido empireumatico particolare. Svaporando rapidamente fino a secchezza una dissoluzione saturata bollente di acido mucico, diventa di un bruno-giallognolo , ed ottiensi una massa viscosa , solubilissima nell' alcool e nell' acqua , e che ha un sapor più acido dell' acido mucico. Questo corpo da lunga pezza conosciuto e scoverto da Laugier , è stato recentemente esaminato da Malaguti , che ha trovato che constituisce una modificazione isomerica dell' acido mucico; analoga a quella dell' acido tartrico , della quale si è fatta menzione di sopra. Se dopo averlo sciolto nell'alcool si abbandona il liquore all' evaporazione spontanea , l' acido ^{b}mucico cristallizza in tavole quadrate o in foglie. Le proprietà che lo distinguono dall' acido mucico ordinario sono: è solubile nell' alcool che non iscioglie questo ; l' acqua bollente ne scioglie 0,058 del suo peso , mentre scioglie appena 0,015 dell' acido

ordinario. L' acqua fredda scioglie 0,0136 di acido ᵇmucico mentre che l' altro acido vi è quasi insolubile. I suoi sali son molto più solubili di quelli dell' acido ordinario, e quando sono sciolti, non tardano a trasformarsi in mucati. L'acido stesso deposita dell'acido mucico ordinario, se si lascia raffreddare la sua soluzione acquosa saturata al calor dell'ebollizione, invece di svaporarla con calor continuato.

La composizione dell' acido mucico è stata determinata la prima volta da me. Ho trovato che l' acido, tanto libero che combinato coll' ossido piombico era composto di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	33,8—35,0	6	34,72
Idrogeno	4,8— 4,7	10	4,72
Ossigeno	61,4—60,3	8	60,56

Malaguti analizzando l' acido ᵇmucico ha ottenuto esattamente lo stesso risultamento ; donde segue che l' uno e l'altro contengono il medesimo numero relativo di atomi semplici ; ma è probabilissimo che la loro capacità di saturazione è diversa.

Facendo in seguito delle indagini su la specie di etere che è formata dall' acido mucico, Malaguti ha trovato che l' acido che fino a quell' epoca erasi considerato per acido mucico anidro conteneva 1 atomo di acqua, e che l'analisi surriferita riguardava l' acido idrato. Analizzando il mucato argentico che egli aveva preparato, ha egli trovato che in questo sale l'acido ha la composizione seguente :

	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	6	37,949
Idrogeno	8	4,130
Ossigeno	7	57,921

Il suo atomo pesa 1208,546, e la sua capacità di saturazione è 8,275, o 1/7 del suo quantitativo d' ossigeno. Donde segue che l' acido polveroso, non che il suo sale piombico contengono 1 atomo di acqua (1). Considerato sotto l' aspetto teoretico, quest'acido sembra collocarsi nella stessa classe degli acidi ossiclorico ed ossimanganico, e la sua formola sembra essere $2\ C^3\ H^4 + 7O$, o $C_2^3\ H_2^4 + 7O$ (2).

(1) Tutt' i mucati la cui composizione è stata riferita nelle tavole del tomo quinto contengono 1 atomo di acqua, il cui peso deesi sottrarre da quello di ciascuno atomo dei sali, per ottenere i veri pesi atomistici di questi ultimi. La stessa osservazione è da farsi per l' acido mucico.

(2) Noi saremo spesso inseguito nel caso d' adoperar delle formole per gli ossidi organici. Le formole possono diventar lunghe, allorchè esprimono la composizione atomistica. Esse non indicano questa composizione ed esigono un grande sforzo di memoria per ritenerle, quando si usano le lettere iniziali dei nomi, come per esempio $\overline{M}u$ per l' acido mucico. Modificherò perciò nel modo seguente le formole dei corpi dei quali è parola. Adopererò la prima lettera del nome di ciascun corpo e, se fa di bisogno, vi aggiungerò ancora un' altra lettera. A sinistra della lettera iniziale metterò un sopra l' altro due numeri scritti in piccole cifre. Il numero superiore indicherà il numero di atomi del carbonio, e

È degno di nota che gli acidi che finora han presentato le modificazioni metamorfiche delle quali si è di sopra trattato e che, nelle dissoluzioni, spontaneamente trasformansi l'una nell'altra, contengono tutti, tranne l'acido citrico, 5 e 7 atomi di ossigeno, e che si è in dritto di presumere che contengono due atomi di radicale. Questi acidi sono l'acido fosforico, l'acido tartrico, l'acido piro-uvico e l'acido mucico, indipendentemente dell'acido citrico. Questa circostanza sembra indicare che, se un simile stato, loro non appartiene esclusivamente, almeno producesi più facilmente per essi che per altri acidi.

I mucati in generale distinguonsi per la poco loro solubilità nell'acqua. Le loro soluzioni in questo veicolo son precipitate da altri acidi che separano l'acido mucico. È probabile che il più facile modo di distinguere quest'acido degli altri acidi poco solubili sia la su menzionata trasformazione in acido ᵇ.mucico, e nella riproduzione dell'acido ordinario col raffreddamento della soluzione bollente. I mucati riscaldati esalano l'odor dei tartrati in combustione.

Mucato potassico. ${}^{6}_{8}\dddot{\overline{M}}u\ \dot{K} + \dot{H}_2$. È poco solubile in acqua poichè esige per iscioglicrsi compiutamente otto parti di acqua bollente; col raffreddamento del liquore la maggior parte del sale precipitasi in polvere cristallina, a piccolissimi grani.

Contiene 1 atomo di acqua ed è insolubile nell'alcoole.

Mucato sodico, $\dot{N}a\ M^{u} + \dot{H}_2$. Forma piccoli cristalli granosi, che esigono 5 parti di acqua bollente per disciogliersi, e che col raffreddamento in gran parte si depositano.

Il deposito ha la forma di una crosta cristallina. La sua soluzione saturata è intorbidata dai sali potassici, che precipitano del mucato potassico. Contiene 1 atomo di acqua di cristallizzazione.

Mucato litico. Forma aghi bianchi e splendenti, che perdono la loro trasparenza all'aria e si sciolgono facilmente nell'acqua.

Mucato ammonico. $N_2 H_2{}^4\ \dddot{\overline{M}}u + \dot{H}_2$. Coll'evaporazione forma una crosta cristallina. Una soluzione neutra saturata al calore dell'ebollizione lo deposita in grani. Il deposito che si forma durante l'evaporazione ha sapore acidolo.

ᵇ*Mucato d'ammoniaca.* Questo sale è per così dire il solo ᵇ.mucato che finora si conosce allo stato solido. Formasi neutralizzando coll'ammoniaca caustica una soluzione acquosa di acido mucico, saturata al calore dell'ebollizione. Il sale all'istante depositasi in foglie quadrate, e non ha il tempo di trasformarsi in mucato ordinario. È quasi insolubile nell'acqua bollente.

Mucato baritico, $\dot{B}a\ \dddot{\overline{M}}u + \dot{H}_2$. Si precipita per doppia scomposizione in polvere bianca, insipida, poco solubile nell'acqua bollente. Una soluzione di acido mucico precipita questo sale dal nitrato e dal cloruro baritici disciolti.

l'inferiore il numero di atomi d'idrogeno. Allorchè vi sarà dell'azoto, il numero dei suoi atomi si metterà tra i due che esprimono il carbonio e l'idrogeno. L'ossigeno s'indicherà con punti, quando il numero dei suoi atomi non eccederà i 10. In tal modo indicherò l'acido mucico con ${}^{6}_{8}\dddot{\overline{M}}u$ e l'acido malico con ${}^{4}_{4}\dddot{\overline{M}}a$. Allorchè in uno stesso articolo una simile formola deve essere spesso ripetuta, potranno non essere scritti i numeri laterali se non quando s'incontrerà la formola la prima volta.

I *sali strontico* e *calcico* si comportano allo stesso modo.

Il *sale magnesico* è del pari in polvere bianca, poco solubile nell'acqua. Non precipitasi in un tratto scomponendo il solfato magnesico col mucato potassico.

Il *mucato alluminico*, $\ddot{A}l_2 \dddot{\overline{M}}u^3 + {}^3\dot{H}_2$, non è precipitato per doppia scomposizione dalla soluzione di allume. Ma quando si scioglie l' idrato alluminico mercè l' ebollizione nell' acido mucico, e, dopo aver filtrata la soluzione, si lascia raffreddare, il sale si deposita, e può quindi sciogliersi in poca quantità di acqua bollente. L' acqua-madre contiene un sale acido che ottiensi coll' evaporazione in crosta salina, di sapore acidetto ed astringente e solubilissima nell' acqua bollente.

Mucato piombico. Si precipita in polvere bianca insolubile nell' acqua. L' ammoniaca gli toglie porzion del suo acido e rimane un sale basico mucillaginoso, il quale nel seccarsi attrae l' acido carbonico dell' aria.

Non abbandona l' atomo di acqua che contiene, se non al calore in cui esso stesso incomincia a scomporsi.

Il *sale rameico*, $\dot{C}u \dddot{\overline{M}}u + \dot{H}_2$, si precipita per doppia scomposizione in polvere verde. Trattando il carbonato rameico coll' acido mucico ottiensi una polvere verde-pomo, la quale, secondo Trommsdorff padre, è composta di $\dot{C}u^2 \dddot{\overline{M}}u + \dot{H}_2$.

Il *sale mercuroso*, $\dot{H}g_2 \dddot{\overline{M}}u$ si precipita all' istante trattando una soluzione di nitrato mercuroso coll' acido mucico ordinario, e la soluzione lentamente si chiarifica. L' acido ᵇmucico non produce precipitazione istantanea, soltanto a poco a poco forma un precipitato cristallino e granoso.

Sale argentico, $\dot{A}g \dddot{\overline{M}}u$. L' acido mucico ordinario produce all' istante un precipitato bianco, gelatinoso, in una soluzione di nitrato argentico. L' acido ᵇmucico non produce intorbidamento istantaneo in questa soluzione, ma dopo qualche tempo depositasi una massa bianchiccia, caseosa, avente ad un di presso l'apparenza del cloruro argentico.

Acido piromucico.

L' acido mucico si scompone con la distillazione in un'acqua empireumatica, con taluni piccoli cristalli nel collo della storta. Scheele, che notò il primo tal fenomeno, paragonava questo sublimato all' acido benzoico o all' acido succinico. Trommsdorff credeva di avere pruovato che realmente era acido benzoico; quando finalmente Houtton-Labillardiere scovrì ch' era un acido particolare, cui diede il nome di *piromucico*. Quest' acido ottiensi sciogliendo i cristalli nell' acqua bruna, filtrando e svaporando la soluzione per farla cristallizzare. I cristalli che somministra son bruni. Si purificano distillandoli in una storta provveduta d' un recipiente, ad un calor tutt' al più di 130 a 140 gradi. Il sublimato è ancora alquanto gialliccio, e rimane un poco di carbone nella storta. Ridisciogliendoli in acqua e cristallizzandoli, ottiensi l' acido senza colore.

Centocinquanta parti di acido mucico ne somministrano da 8 a

10 di acido piromucico puro. Quest' acido è senza colore e senza odore. Ha sapore acidissimo, si fonde a 130°, e si sublima ad un calore solamente avanzato di alcuni gradi, in forma di gocce, che poi rappigliansi in massa cristallina, coperta di cristalli acicolari. A fuoco nudo si volatilizza e svolge dei vapori acidi piccanti, non si altera all' aria libera. Esige 26 parti di acqua a + 15° per disciogliersi; ma è molto più solubile nell' acqua bollente e, col raffreddamento, cristallizza in lamine allungate che si incrocicchiano per tutt' i versi. L' alcool lo scioglie in maggior quantità dell' acqua.

Si scioglie in 4 parti di acqua bollente. L' acido nitrico non lo scompone; si può svaporare a varie riprese su l'acido piromucico, senza che questo soffra scomposizione sensibile.

Dietro l' analisi fatta da Labillardiere, quest'acido sarebbe composto di $C^9 H^4 O^6$; ma Boussingault ha inseguito dimostrato che questa composizione era inesatta e che l'acido cristallizzato conteneva dell' acqua. Le analisi comparative di quest' ultimo e del sale argentico l' han menato a tale risultamento. Dall'analisi del sale argentico risulta esser l' acido composto di:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	58,8	10	58,7
Idrogeno	3,1	6	2,9
Ossigeno	38,1	5	38,4

Peso atomistico 1301,819; capacità di saturazione = 7,68 o 1/5 del quantitativo suo d' ossigeno (1). Formola razionale = $2C^5 H^3 + 5 O = {}^{10}_{6}$ P$\ddot{\text{M}}$u. L' acido idrato = $C^{10}H^8 O^6$ ha la stessa composizione in centesimi, ma un peso atomistico due volte maggiore dell' acido pirocitrico anidro = $C^5 H^4 O^3$.

Malaguti ha confermato i risultamenti analitici di Boussingault, analizzando l' acido piromucico ottenuto la mercè dell' acido mucico e che è perfettamente identico all' acido piromucico testè descritto.

I sali di quest' acido non han proprietà generali ben distinte. Allorchè si riscaldano in un cannello suggellato a fuoco da un capo, in un bagno di olio, a 130 fino a 140°, si può sublimar l' acido; il quale è allora difficile a riconoscersi. Per distinguerlo si mette a profitto il modo col quale si comporta coll' acido nitrico. Sotto di tale riguardo potrebbesi confondere, per esempio, coll' acido succinico, che per altro si avverte al sapore, o coll' acido benzoico, che però è meno solubile nell' acqua. Si può ancora distinguere l' acido piromucico dalle reazioni che produce coll' ossido piombico. Da che si sono trovati varii piroacidi belli e formati in natura, è importante di aver mezzi di riconoscerli, affinchè non si prendan per nuovi degli acidi già da molto tempo conosciuti; come è avvenuto per esempio coll' acido fumarico, coll' acido lichenico e coll'acido equisetico.

Piromucato potassico, $\dot{K}\ {}^{10}_{6}$ P$\dddot{\text{M}}$u. Difficilmente cristallizza. La sua so-

(1) I numeri relativi ai piromucati riferiti nelle tavole del 5° tomo e calcolati secondo le indicazioni di Labillardière, sono inesatti e debbono esser corretti a norma della formola data da Boussingault per la composizione dell'acido.

luzion concentrata col raffreddamento rappigliasi in massa granosa, che si umetta all' aria ed è solubilissima nell'acqua e nell'alcoole.

Il *sale sodico*, $\dot{N}a\ {}_{P}\dddot{M}u$ si comporta quasi allo stesso modo, ma non è deliquescente e l'alcool lo scioglie più difficilmente.

Il *sale ammonico*, $N_2\dot{}H_2{}^4\ {}_{P}\dddot{M}u$ si modifica coll' evaporazione e in questo stato cristallizza.

I *sali baritico*, *strontico* e *calcico* son poco solubili nell'acqua e cristallizzano da una soluzione acquosa saturata al calor del bollimento, in aghi sottili insolubili nell' alcoole.

Le soluzioni del *solfato alluminico* e dell' allume nell' acqua non sono intorbidate dalla soluzione del sale potassico.

Il *sale zinchico* preparato sciogliendo lo zinco nell'acido, coll' evaporazione si rappiglia in massa.

Il *sale ferroso* preparato allo stesso modo è solubilissimo in acqua.

Il *sale ferrico* $\ddot{F}e_2\ {}_{P}\dddot{M}^3$ si precipita col sale potassico. È giallo-cedrino o rosso-bruno carico, secondo lo stato di saturazione della soluzione ferrica adoperata.

Il *sale manganoso* è bianco, il *sale cobaltico* rosso ed il *sale nichelico* verde.

Il *sale rameico* a poco a poco si deposita in piccoli cristalli verde-azzurro, che quindi sono alquanto solubili nell' acqua.

Il *sale piombico* è solubile nell' acqua. Svaporando la soluzione il sale si deposita in gocce oleacee, che son trasparenti allo stato liquido, ma che, nel raffreddarsi, diventan prima viscose, e trasformansi poi in massa dura, bianca ed opaca. Quando è perfettamente svaporata l' acqua, tutto il sale trovasi trasformato in simile massa. Il sale potassico precipita da una soluzione di sotto-acetato piombico un sale basico bianco, che non si è molto esaminato.

I *sali stagnoso*, e *mercuroso* son precipitati bianchi.

Il sale argentico è solubile nell' acqua. Si scompone facilmente. Alla luce e svaporato a caldo s' imbruna. La parte non iscomposta cristallizza col raffreddamento in piccole scaglie bianche.

Acido particolare ottenuto dal sevo.

Chevreul ha trovato che il sevo, e specialmente l'acido stearico, trattati coll' acido nitrico, producono un acido particolare. L' acido stearico si scioglie con isvolgimento di gas ossido nitrico, nell'acido nitrico caldo. Se s' interrompe l' operazione, quando tutto l' acido stearico si è sciolto, e si svapora il liquore a bagno-maria, fino a secchezza, rimane una massa densa, gialla, acida, mista a cristalli. È un acido particolare, mescolato con un corpo oleaceo, analogo all' acido oleico. Se si tratta la massa con 25 a 30 parti di acqua fredda, l' acido scioglie e cristallizza, svaporatane l'acqua, in piccoli cristalli lamellosi, irregolari. Quest' acido sembra essere un acido particolare. È fortemente acido. Il suo sapore ricorda quello del succino bruciato. Riscaldato si fonde; macchia la carta di grasso, e si sublima in gran parte senza alterazione. Esige per disciogliersi da 20 a 25 parti di acqua. Forma con le basi salificabili dei sali particolari, solubili per la maggior parte nell' acqua. Per doppie scomposizioni

produce nelle soluzioni dei sali baritici, piombici, argentici, zinchici e manganosi dei precipitati, che spariscono aggiungendo al liquore una sufficiente quantità di acqua.

Acido canforico.

Ottiensi trattando la canfora in un vaso distillatorio con 7 parti di acido nitrico della densità di 1,25, e rimettendo a varie riprese l'acido distillato e la canfora sublimata nella storta, fino a che la combinazione oleacea di canfora e di acido nitrico (*V.* t. 6°) finisca di galleggiare alla superficie del liquore, o, in generale, fino a che non più si svolge gas ossido nitrico dall'azione dell'acido nitrico. Se si opera diversamente, ottiensi una combinazione di canfora e di acido canforico, che non ha le stesse proprietà dell'acido puro, e che entra in combinazione con le basi senza abbandonare la canfora. Secondo la sperienza di Liebig non si svolge se non dell'ossido nitrico durante la formazione dell'acido canforico; ma non producesi acido carbonico, e tutta l'operazione riducesi a combinar la canfora con una maggior quantità di ossigeno. Durante il raffreddamento dell'acido nitrico, l'acido canforico si deposita in cristalli, che si purificano sciogliendoli, a varie riprese, nell'acqua bollente. Prende ordinariamente la forma di piccole pagliuole, talvolta di piccoli aghi. È senza colore, di sapor prima debole, poi acido ed in fine amaro. Al calor dell'ambiente è senza odore, ma dolcemente riscaldandolo, spande odor di canfora, che diventa in seguito simultaneamente acre e piccante. A 37°, 5 esala dei fiumi ed a 63° si fonde in un liquido senza colore, che nel raffreddarsi cristallizza. A calor più avanzato si sublima prima una porzione di acido canforico non alterato, quindi la massa fusa via via si colorisce, si gonfia, produce dell'olio empireumatico e piccola quantità di acqua acida, di odore empireumatico e riman del carbone; ma i prodotti della distillazione contengono dell'acido canforico fino alla fine. Secondo le sperienze di Brandes 100 parti di acqua sciolgono a 96°,12 parti di acido; a 90° = 10,13; ad 82°,5 = 5,29; e 62°,5 = 4,29; a 50° = 2,46; a 37°,5 = 1,63; a 25° = 1,46; a 12°,5 = 1,13. L'acido canforico si scioglie molto meglio nell'alcool, giacchè 100 parti di questo liquido sciolgono a 62°,5 121 parti di acido ed al calor dell'ambiente ne ritiene da 106 e 115 parti, 100 parti di etere ad 8°,75 sciolgono 65 parti di acido canforico. Questo si scioglie anche nell'olio di terebintina caldo, ma durante il raffreddamento la maggior parte dell'acido cristallizza.

L'acido canforico è un acido idrato. Secondo le sperienze di Laurent, riscaldandolo in vaso distillatorio, somministra prima dell'acqua, poi dell'acido anidro che si sublima. L'acido anidro è stato ottenuto contemporaneamente da Malaguti e da Laurent. Secondo quest'ultimo chimico l'acido anidro possiede delle proprietà che sembrano dimostrare, che non è del tutto identico al corpo acido che trovasi nell'acido idrato. Ma questa particolarità non appartiene esclusivamente all'acido canforico. Si trova negli acidi solforico e lattico. A tal riguardo l'acido canforico si comporta come l'acido lattico: è insolu-

bile nell' acqua fredda, e quando si fa per lungo tempo bollire con questo liquido, si scioglie lentamente e la soluzione contiene dell' acido idrato. Secondo Malaguti questo suo modo di essere rassomiglia piuttosto alla differenza che osservasi tra l' acido fosforico calcinato e l' acido fosforico sciolto da lungo tempo. Al calore di 130° l' acido canforico anidro incomincia a sublimarsi in aghi bianchi; si fonde a + 217° in un liquido senza colore, che bolle a + 270° e distilla senza residuo. L' acido sublimato ha una densità di 1,194. Diventa molto elettrico con lo strofinio. È meno solubile nell' alcool dell' acido idrato. Una soluzione nell' alcool anidro deposita quest' acido in lunghi prismi esagonali, con due faccie più larghe delle altre e terminate da sommità tetraedre. Quest' acido si scioglie più facilmente nell' etere. Non assorbe il vapore di ammoniaca, anche alla temperatura della fusione. Allorchè si distilla in una corrente di gas ammoniaco, stilla un liquido debolmente colorito in giallo, che si rapprende in massa trasparente, facilmente solubile nell' acqua, più facilmente nell' alcool, e dal quale l' idrato di potassa bollente svolge dell' ammoniaca. Questo corpo non è stato molto esaminato.

L' acido canforico è stato analizzato da Liebig e da Dumas. Sembra risultare dalle analisi di questi chimici, che l' acido cristallizzato è anidro e composto di 2 atomi di canfora e 5 atomi di ossigeno, $2\,C^5\,H^8 + 5\,O$. I risultamenti di queste analisi sono:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	56,17	10	56,03
Idrogeno	6,98	16	7,32
Ossigeno	36,85	5	36,65

In questo modo di vedere l'acidificazione della canfora coll' acido nitrico non dipenderebbe che da un semplice assorbimento d' ossigeno, atteso che la canfora sarebbe l' ossidolo, $= 2\,C^5\,H^8 + O$, del radicale, del quale l' acido canforico è il grado di ossidazione immediatamente superiore. Ma le sperienze più recenti di Malaguti e di Laurent, fatte separatamente, non han confermata questa teorica. Paragonando la composizione dell' acido cristallizzato da una soluzione acquosa, con quella dell' acido contenuto nei sali anidri, Malaguti ha trovato che il primo contiene 1 atomo di acqua, e che era composto del modo seguente:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	60,30	10	60,46
Idrogeno	7,07	16	7,89
Ossigeno	31,73	4	31,63

Laurent che ha analizzato l' acido anidro ha ottenuto un risultamento che si accorda benissimo con quello che Malaguti ha trovato coll' analisi dello stesso corpo. Laurent ha trovato:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	66,01	10	66,37
Idrogeno	7,88	14	7,58
Ossigeno	26,11	3	26,05

Il suo peso atomistico è 11,51,75, e la sua composizione può rappresentarsi con $2\ C^5\ H^7 + 3\ O = {}^{10}_{14}\ \ddot{C}a$. Questo risultamento indica evidentemente che la canfora, acidificandosi, non assorbe soltanto 2 atomi di ossigeno, ma che abbandona anche 2 atomi d'idrogeno, e che per conseguente i radicali della canfora e dell'acido canforico non sono identici.

Secondo le indicazioni di Laurent i sali dell'acido anidro sono identici a quelli dell'acido idrato. Malaguti intanto ha trovato che quando si neutralizza l'acido anidro con una base, formasi talvolta un sale diverso; ma quando si scompone questo sale con un acido forte, cristallizza dell'acido canforico idrato ordinario. Intanto il sale di ammoniaca fa eccezione a questa regola, come di qui a poco vedremo. Liebig ha analizzato l'acido canforico, e l'ha trovato composto come segue:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	56,167	10	56,29
Idrogeno	6,981	15	6,89
Ossigeno	36,852	5	36,82

La sua capacità di saturazione è 7,364 o 1/5 dell'ossigeno che contiene. I dati su i canforati differiscono un poco gli uni dagli altri. Bouillon-Lagrange, che li ha il primo esaminati, ha trovato che i canforati alcalini e il canforato baritico erano poco solubili nell'acqua. Ma, secondo Liebig, questi sali erano combinazioni dell'acido contenente della canfora con le basi. I canforati formati dall'acido canforico puro sono stati con molta cura studiati da Brandes. I canforati solubili han quasi tutti sapore amaro, leggermente aromatico; gli acidi più forti precipitano l'acido canforico dalle loro soluzioni. In istato solidi sottoposti alla distillazione secca, si distruggono; distillano dell'acqua e dell'olio empircumatico, e nella storta riman del carbone. Al fuoco bruciano con fiamma azzurra, o talvolta con fiamma rossigna. Il *canforato potassico* è solubilissimo e si deposita difficilmente da una soluzione sciropposa, in piccoli cristalli, consistenti in aghi dilicati, riuniti in gruppi. Questi cristalli attraggono l'umidore atmosferico. Riscaldati si fondono facilmente nella loro acqua di cristallizzazione e quindi si disseccano; a calor più avanzato il sale rimane scomposto. Neutralizzando l'acido canforico anidro coll'idrato di potassa, ottiensi un sale che cristallizza in larghe foglie di lucentezza iridescente. La soluzione però di questo sale precipita i sali di piombo, di rame, e di ossido di argento, nello stesso modo del canforato di potassa ordinario.

Il *canforato sodico* cristallizza anche più difficilmente; prende la forma di escrescenze mammellonate che attraggono rapidamente e fortemente l'umidore atmosferico 100 parti di alcool anidro ad 8° sciolgono 1/4 di questo sale.

Il *canforato ammonico* è solubilissimo, deliquescente, difficile ad ottenersi cristallizzato in aghi dilicati. Durante l'evaporazione della sua soluzione, diventa acido, per il che abbisogna infine aggiungere dell'ammoniaca al liquore svaporato, se vuolsi ottenere il sale neutro.

Riscaldato si scompone in parte e in parte si sublima. Secondo Malaguti ottiensi il sale neutro saturando l'acido anidro coll'ammoniaca. Ma il sale formato in questa maniera non contiene la stessa modificazione dell'acido, di quella che si contiene nel sale formato dall' acido idrato. Sotto la campana di svaporazione la soluzione di questo sale trasformasi prima in uno sciroppo e dopo si dissecca in massa bianca cristallina, che si fonde a + 100°. Questo sale è solubile nell' acqua, ha sapore amaro e leggermente acidolo, non forma precipitati coi sali neutri di piombo, di rame e di ossido d' argento. Gli acidi ne precipitano una massa attaccaticcia, che lentamente si solidifica, che si scioglie nell' alcool ed è insolubile nell' acqua. Questa massa non ha la stessa proprietà dell' acido anidro, e Malaguti presume che è un sur-canforato di ammoniaca. L'analisi ha mostrato che il sale neutro, privato della sua acqua di cristallizzazione, è composto di $N_2 \dot{} H_{2}4 {}^{10}_{14} \ddot{C}a$. Neutralizzando una soluzione di acido canforico idrato coll' ammoniaca, non si ottien mai un sal neutro in istato solido. Il sale che cristallizza da questa dissoluzione forma dei piccoli cristalli bianchi, ha sapor leggermente acidolo, si fonde poco al di sopra di 100 e si ridiscioglie scarsamente nell' acqua. È formato di acido canforico idrato, combinato con 2 atomi di canforato d'ammoniaca neutro, e contiene 9 atomi di acqua di cristallizzazione. La formola di questa composizione è: $\dot{H}2 \ddot{C}a + 2N_2 \dot{} H^4 \ddot{C}a + 9\dot{H}$. Una corrente di aria secca a + 100° può togliere questi 9 atomi di acqua. Ma quando si neutralizza l' acido canforico idrato col vapor di ammoniaca secca, v' è aumento di temperatura, e dopo di avere scacciato l'eccesso di ammoniaca coll' aria secca a più 1000, ottiensi un sale facilmente solubile nell' acqua, insipido (?) e senza odore, e la cui soluzione precipita i sali metallici surriferiti. Questi sali mostrano che l' acido canforico può presentarsi sotto due modificazioni, come l' acido fosforico, ma con questa differenza, che le modificazioni dell' acido canforico hanno la medesima capacità di saturazione.

Il *canforato baritico* cristallizza in aghi dilicati e in pagliuzze. Cento parti di acqua a 19 sciolgono 55 3/4 parti di questo sale. Il *canforato strontico* cristallizza in pagliuzze. È anche più solubile del sale precedente. Il *canforato calcico* cristallizza in grandi prismi quadrilateri, obbliqui. È solubile in 5 parti di acqua fredda, ed in quantità molto minore di acqua bollente. Contiene 37,5 per 100 di acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno è uguale ad 8 volte quello della base. Il *canforato magnesico* è solubilissimo e cristallizza in grandi prismi quadrilateri a due facce più larghe ed a sommità diedra. Attrae l' umidore dell' aria e si scioglie in 6 1/2 parti di acqua fredda e circa in 50 parti di alcool anidro freddo. Il *canforato manganoso* è solubilissimo e cristallizza in pagliuzze. Il *canforato ferrico* è un precipitato rosso-bruno voluminoso. Il *canforato nichelico* è verde e poco solubile. I *canforati zinchico*, *piombico*, *stagnoso*, *argentico* e *mercuroso* son precipitati bianchi. Il *canforato rameico* è un precipitato verde che, lentamente riscaldato diventa prima azzurro e poi ritorna al verde, in seguito di che diventa nero e si scompone. Il *canforato uranico* è giallo ed insolubile. Il *canforato platinico* è giallo e poco solubile. L' acido canforico fu scoperto nel 1785 da Kosegarten. Debbonsi a Bucholz e Brandes le più compiute indagini su quest' acido.

Acido soverico.

Quest' acido si ottiene introducendo in una storta 1 parte di sughero raspato e tagliato in piccoli pezzi (o la corteccia di un vecchio albero, o della vecchia tela o della carta) aggiungendovi 6 parti di acido nitrico di 1,26 di densità, e facendo digerire la mescolanza finchè non si svolge più gas ossido nitrico, coobando l' acido stillato. La massa si gonfia, si bianchisce ed a poco a poco si scioglie; contemporaneamente si raccoglie alla superficie del liquore un grasso fuso analogo alla cera. Allorchè l'azione è cessata, si versa il liquore in una coppa di porcellana e si svapora a bagno maria a mitissimo fuoco a consistenza di sciroppo, continuatamente agitandolo. Sovente con la svaporazione viene eliminata la maggior parte dell'acido nitrico eccedente. Si unisce la massa con gran quantità di acqua bollente, con la quale si fa per lungo tempo digerire. Si separa una sostanza analoga alla cera, che va alla superficie del liquido, ed una sostanza somigliante al legnoso che va al fondo. Si filtra la soluzion raffreddata e si svapora a bagno-maria, fino a che raffreddandosi depositi dell' acido soverico bianco e polveroso. Formansi contemporaneamente dei cristalli di acido ossalico. Si scioglie l' acido polveroso in poca acqua bollente e poi si filtra: col raffreddamento del liquore l'acido si deposita. Secondo Brandes l'acido così ottenuto deesi sciogliere nell'ammoniaca, che rimane una piccola quantità di ossalato calcico, e quindi precipitarlo con un altro acido. Ma la sublimazione è forse il solo mezzo per ottenere l' acido perfettamente puro.

L' acido soverico, come si deposita dalla sua soluzione acquosa calda è in polvere bianca, terrea, di debole sapore acido, e fa rossa la carta di tornasole. Non si altera all' aria, si fonde a 54 e si rapprende a 52 in massa cristallina. Secondo Bussy, se si fa seccare a bagno-maria, non si fonde che a 125°, ed allora non isvolge affatto acqua nel diventar liquido. Dietro ciò sembra che contenga due proporzioni di acqua, una delle quali lo rende fusibile a 52°, ma si svolge a questa temperatura, rimanendo l' acido in istato solido e combinato coll' altra proporzione di acqua. Più fortemente riscaldato sublimasi svolgendo un denso fumo piccante, che si condensa in lunghi aghi: rimane un poco di carbone. Dietro l' indicazione di Bussy non bolle se non a 124°, e distilla in forma di un olio, che si congela in massa cristallina; questa massa è l' acido soverico acquoso, il quale contiene 10,2 per 100 o 1 atomo di acqua combinata. Se si scioglie l' acido cristallizzato in acqua bollente, col raffreddamento si precipita in forma polverosa. È poco solubile nell' acqua fredda; giacchè, secondo Brandes, esige per disciogliersi 100 parti di acqua a 9 ed 86 parti di acqua a 12. Al contrario l' acqua ad 84 ne scioglie 1/5 del suo peso ed al calor dell' ebollizione si scioglie in 1,87 parti di acqua. È solubile in 4,56 di alcool anidro a 10 e in 0,87 di alcool bollente; col raffreddamento della soluzione calda depositasi in forma polverosa, di maniera che il liquore si rappiglia in massa. Si scioglie in 10 parti di etere a 4° ed in 6 parti di etere bollente. L' olio di terebintina bollente ne scioglie un peso uguale al proprio e nel raffreddarsi il liquore si rappiglia in massa; a 12° la soluzione non con-

tiene più che 0,06 di acido ed a 5° ne contiene ancora 0,05. L' acido soverico può esser fuso con gli olii grassi. L' acido soverico è stato analizzato da Bussy ed i risultamenti ottenuti da questo chimico sono stati verificati da Boussingault. Bussy ha trovato :

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	61,90	8	61,75
Idrogeno	7,67	12	7,98
Ossigeno	30,43	3	30,27

Peso atomistico = 990,332. Capacità di saturazione = 10,14 o 1/3 del suo quantitativo d' ossigeno. La formola di composizione sembra essere $2\,(C^4\,H^6) + 3O = {}^{s}{}_{,s}\ddot{S}u$; e come la formola dell' acido acetico è $2\,(C^2\,H^5) + 3O$, scorgesi che il radicale dell' acido soverico ha la stessa composizione in centesimi dell' acido acetico, ma un peso atomistico doppio.

Distillando l' acido soverico con eccesso di terra calcare, Boussingault, tra gli altri prodotti ha ottenuto un olio volatile particolare, sul quale ritornerò in prosieguo, e che trasformasi in acido soverico ossidandosi all' aria o coll' acido nitrico.

I soverati han sapor salato. Son precipitati dagli acidi ; calcinati si scompongono, ed una parte dell' acido si sublima. Il *sale potassico* cristallizza difficilmente in cristalli confusi, che prendono ordinariamente la forma di cavolifiori. È perfettamente neutro. Riscaldato si fonde prima di scomporsi. È solubilissimo nell' acqua, e leggermente deliquescente all' aria. Il *sale sodico* cristallizza in prismi quadrilateri. Si fonde prima di scomporsi, si scioglie in parti uguali di acqua fredda ed attrae l' umidore atmosferico. Il *sale ammonico* cristallizza in aghi quadrilateri dilicati, agglomerati, suscettivi di esser sublimati, solubilissimi in acqua. Il *sale baritico* è polveroso, poco solubile, fusibile per l' azion del calore. Esige 59 parti di acqua fredda e 16 1/2 parti di acqua bollente per disciogliersi. Il *sale stronzico* ha molta analogia col sale baritico ; è solubile in 21 parti di acqua fredda e in 12,8 parti di acqua bollente. Il *sale calcico* per le proprietà sue si approssima al precedente. È solubile in 39 parti di acqua fredda ed in 9 parti di acqua bollente. Il *sale magnesico* si dissecca in massa polverosa, bianca, solubile in parti uguali di acqua fredda. Il sale alluminico è solubile e non cristallizzabile. Il soverato ammonico produce un precipitato bianco in una saturata soluzione di allume. Il *sale manganoso* è solubile in acqua, e disseccato forma una massa mammellonata ; il *sale zinchico* e il *sale ferroso* son precipitati bianchi ; il *sale ferrico* è un precipitato bruno ; il *sale cobaltico* è rosso ; il *sale rameico* azzurro verdiccio ; il *sale uranico* giallo-chiaro e tutti e tre sono insolubili in acqua. I sali *stagnoso*, *mercuroso* e *argentico* son bianchi ed insolubili. L' acido soverico fu scoverto nel 1787 da Brugnatelli e posteriormente Bouillon-Lagrange confermò le sperienze del chimico italiano. Deesi a Brandes il più esteso lavoro su quest' acido.

Acidi particolari provenienti dalla combinazione dell' acido nitrico con taluni corpi organici.

Un gran numero di corpi, scomposti dall'acido nitrico producono delle soluzioni gialle che, sufficientemente concentrate, depositano dei cristalli di acido ossalico, e nello stesso tempo dei piccoli cristalli di un corpo particolare, giallo, amaro. Questo corpo fa rossa la carta di tornasole; si combina con le basi e forma dei sali che bruciano come polvere da sparo, allorchè si riscaldano. La maggior parte delle materie nitrogenate e molte materie non nitrogenate producono questo corpo. Altre danno dei corpi gialli, alcuni dei quali si uniscono alle basi in modo da produrre dei sali cristallizzabili, che quando si riscaldano non detonano, e sembran, dietro ciò, privi di acido nitrico. Di questi, pochi sono stati esaminati. Per lungo tempo non si è convenuto su la natura degli acidi detonanti. La proprietà di detonare che hanno i loro sali faceva presumere che contenessero dell' acido nitrico; ma invano cercavasi di comprruovarne la presenza e d' isolarlo. Liebig aggiunse ad una soluzione della sostanza amara ottenuta coll' indaco, dell'azzurro d' indaco solubile, che è tanto facilmente scomposta dell' acido nitrico e che può adoperarsi con vantaggio per iscoprir la presenza di quest' acido, ma l' azzurro di indaco non rimase distrutto. Lo stesso chimico fece un' altra esperienza, anche più convincente, dell' assenza dell'acido nitrico: fece egli bruciare la sostanza amara col clorato potassico, senza potere ottenere dell' acido nitrico. Quest'ultimo argomento però è forse meno solido, avvegnachè in forza della costituzione della materia gialla, la sostanza organica che contiene trovavisi mescolata più intimamente coll' acido nitrico che col clorato, e ridotto, per conseguenza, l'acido nitrico senza che il nitrogeno sia poi trasformato in acido coll' ossigeno del sale. Woehler, al contrario, ha trovato che se si tratta l' acido giallo amaro, con una mescolanza di acqua di acido solforico e di surossido di manganese, in maniera da scomporre la sostanza organica con un corpo ossidante straniero, ottiensi dell' acido nitrico; e che se si fa bollire un sale del corpo giallo con un eccesso di base, per esempio coll' idrato potassico o baritico, l' alcali esercita un' azione scomponente sul principio organico, ed il liquore somministra poi dei cristalli di nitrato potassico o di nitrato baritico. È difficile dire, dietro le sperienze fatte finora se è l' acido nitrico, o l' acido nitroso, o il grado intermedio di ossidazione ($\dot{\text{N}} \cdot \ddot{\text{N}}$) che entra nella composizione di quest' acido giallo, il cui colore annunzicrebbe un grado di ossidazione inferiore a quello dell'acido nitrico, se delle sostanze acide, amare, che sembrano non contenere un acido del nitrogeno, non avessero del pari un color giallo.

Il miglior modo d' indicare questi acidi è di esprimere col loro nome, e la presenza dell' acido nitrico o di un acido di nitrogeno, e l' origine della sostanza organica o una delle sue più eminenti proprietà.

a) *Acido nitranilico* (nome preso da quello di *anil*, specie d'indigofera), detto prima acido indacotico. Per ottener quest' acido, si

mettono in una storta tubolata provveduta di un recipiente, 2 parti di acido nitrico di una densità di 1,28, precedentemente allungato con un peso eguale al suo di acqua; si riscalda dolcemente ed a poco a poco, e per piccole porzioni vi si aggiunge 1 parte d'indaco Guatimala triturato. L'indaco rimane scomposto con violenza e verso la fine dell'operazione si è talvolta obbligato di levar la storta dal bagno di sabbia. Allorchè la reazione è terminata e la massa si è raffreddata, scorgesi galleggiare alla sua superficie una sostanza resinoide, che contien rinchiusi dei grani giallo-rossicci di acido nitranilico. Si raccoglie questa resina e si fa bollir coll'acqua, la quale scioglie l'acido nitranilico. Raffreddata la soluzione si separa dalla resina, si unisce col liquore acido della storta e si stilla, fino a che sia concentrata abbastanza per cristallizzare col raffreddamento. Durante questa distillazione, distilla un'acqua di odor di acido idrocianico e contenente un poco di acido nitrico e di acido nitropicrico. Il liquor concentrato, abbandonato a sè stesso in luogo freddo, somministra dei cristalli di acido nitranilico e di acido nitropicrico, che si sciolgono nell'acqua bollente: durante il raffreddamento, l'acido nitranilico cristallizza in aghi dilicati, mentre che l'acido nitropicrico rimane disciolto. Coll'evaporazione dell'acqua-madre, ottiensi altra quantità di acido nitranilico. Buff commenda di scomporre l'indaco con un acido allungatissimo, contenente, per esempio, 10 a 15 parti di acqua sopra una parte di acido fumante, e di aggiungervi l'indaco a poco a poco, e fino a che scorgesi che si scioglie con isvolgimento di gas. Di questa maniera tutto è disciolto, non escluse le parti terrose mescolate coll'indaco. Nulladimeno non sembra che tutto si trasformi in acido nitranilico; giacchè quando si svapora il liquore, la materia resinoide apparisce in forma di gocce rosse, la cui quantità va crescendo, ma è possibile che se ne ottenga meno che col processo precedente. L'acido nitranilico si deposita dal liquore acido, privato intieramente della materia resinoide separata, in aghi di un giallo-pallido, che non sono acido puro, ma contengono un poco di resina, ed un poco di acido nitropicrico. Per purificarli si sciolgono nell'acqua bollente, e la soluzione si unisce con piccole quantità di carbonato piombico, recentemente precipitato, fino a che il liquore contenga dell'ossido piombico disciolto. In questo caso si precipita della resina, dell'acido nitropicrico e molto spesso un poco di acido nitranilico coll'ossido piombico, mentre rimane del nitranilato piombico nella dissoluzione. Durante il raffreddamento di questa, una gran parte del sale piombico cristallizza e, svaporando l'acqua-madre, se ne ottiene altra quantità. Si scioglie nell'acqua bollente il sale piombico purificato, si scompone al calore dell'ebollizione coll'acido solforico, e si filtra il liquore ancor caldo. Durante il raffreddamento, l'acido si deposita in cristalli dilicati, che sembran giallicci finchè sono umidi, ma che son bianchi quando son secchi. Coll'evaporazione dell'acqua-madre se ne ottiene altra quantità. Se i cristalli fossero coloriti occorrerebbe farli cristallizzare una seconda volta. Secondo Buff il miglior processo per ottener l'acido perfettamente bianco è di scomporre coll'acido nitrico una soluzione saturata a freddo di nitranilato piombico; in questo caso l'acqua-madre

stessa è senza colore. L' acido nitranilico è in aghi bianchi, riuniti per un' estremità in gruppi di stelle. Ha sapor debolmente acido, amaro ed astringente, e riscaldandolo con precauzione si fonde e si sublima in aghi bianchi. L' acido nitranilico fuso cristallizza in tavole esagone, molto distinte. Con calor meno graduato è parzialmente scomposto, e quando si getta sopra un ferro incandescente, si volatilizza lasciando un carbone, che debolmente detona, o brucia con rumore. L' acido scomposto con la distillazione secca, svolge del gas acido carbonico e del gas nitrogeno, ma non produce affatto acido idrocianico. Esige per disciogliersi 1000 parti di acqua fredda; ma si scioglie in tutte le proporzioni nell' acqua bollente. Questa dissoluzione è senza colore; fa rossa la carta di tornasole; e colorisce i sali ferrici in rosso, ma non cambia il colore dei sali ferrosi e non precipita la soluzione di gelatina. L' acido nitranilico è solubile nell' alcoole. L' acido nitrico lo trasforma in acido nitropicrico. Il cloro non vi ha azione. Buff assicura che l' acido nitranilico si scioglie con un color rosso di rame quando si mette a contatto con gas idrogeno nascente, e dopo qualche tempo il liquore deposita dei fiocchi d' un rosso-azzurriccio traente al violetto.

La composizione dell' acido nitranilico è stata determinata da Buff, sotto la direzione di Liebig, e da Dumas. Quest' analisi presenta grandi difficoltà; così, sebbene i risultamenti ottenuti s' accordasser benissimo tra loro, pure non si è potuto ancora dedurne con certezza la composizione dell' acido. Queste difficoltà dipendono da che l' acido possiede affinità così deboli, che non si è potuto combinare a gradi determinati; di maniera che non si può fissar con esattezza il peso del suo atomo. Buff ha analizzato, per esempio, il sale potassico, che è, di tutt' i sali, quello che dovrebbesi più facilmente ottenere ad un grado determinato di combinazione. Il peso atomistico calcolato secondo differenti analisi, varia tra 3470,1 e 3932,6. L' analisi del sale baritico ha somministrato 1370 o all' incirca 1/3 di uno di questi numeri. Dei 5 sali piombici a varii gradi di saturazione che Buff ha analizzati, veruno ha dato un risultamento conforme a quelli ottenuti nelle altre analisi. Secondo i due chimici i risultamenti delle analisi, calcolati secondo una capacità di saturazione approssimativa, sono:

	Buff.	Dumas.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	49,244	28,23	24	49,583
Idrogeno	2,417	2,76	16	2,698
Azoto	7,225	7,73	2	7,177
Ossigeno	41,112	41,28	15	40,542

È probabile che l' acido analizzato conteneva 1 atomo di acqua. Sottraendone quest' atomo di acqua si trova per la composizione dell' acido $C^{24} H^{14} N^2 O^{14}$, e pel peso atomistico 3587,124, ultimo risultamento che cade tra i due numeri ottenuti da Buff nelle analisi che ha fatto del sale potassico.

Nè Buff, nè Dumas han calcolato di questa maniera la composizione dell' acido. Il primo considerando l' idrogeno come acciden-

tale ha rappresentato l' acido con la formola $C^{15} N^2 O^{10}$, e Dumas che conta 1/2 atomo di carbonio per 1 atomo l' ha rappresentato con $C^{45} H^{15} N^3 O^{15}$.

In conseguenza di più recenti indagini, delle quali non espone i particolari, Dumas indica che la vera composizione dell' acido è $C^{14} H^8 N^2 O^9$. Calcolata secondo questa formola, la composizione dell' acido si avvicina molto ai risultamenti dell'analisi superiormente riferita. Di fatto si trova in questa supposizione:

	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	14	48,407
Idrogeno	8	2,272
Azoto	2	8,058
Ossigeno	9	40,363

Il peso atomistico è 2197,086 e la capacità di saturazione 4,551 o il 1/9 del suo quantitativo d' ossigeno. Dumas dice che ha analizzato il sale di argento non che il sale di ammoniaca, e ch' egli ha trovato che la composizione di questi sali corrispondeva a questo peso atomistico. Potrebbesi dunque considerar l' acido come composto di $C^{14} H^8 O^4 + \ddot{N}^2$. L' ossido organico accompagnerebbe allora l' acido nitrico nelle sue combinazioni, come l' indaco accompagna l' acido solforico nelle combinazioni che questo forma. Nella formazione di quest' ossido, l' indaco, la cui formola è $C^{32} H^{20} N4\ O^4$ abbandona 4 atomi di carbonio, 4 atomi d' idrogeno e 4 atomi di azoto (che si trasformano probabilmente in ammoniaca) ed assorbe 4 atomi di ossigeno. Di questo modo formansi 2 atomi di quest' ossido che si combinano con 2 atomi di acido nitrico per produrre 2 atomi dell' acido di che è discorso. È chiaro che, secondo il peso atomistico di Dumas, la capacità di saturazione dell' acido, è uguale a quella dell' acido nitrico contenuto nell' acido composto.

L' acido nitranilico scaccia l'acido carbonico dalle sue combinazioni con le basi. I nitranilati han sapor meno amaro dell'acido. Allorchè si riscaldano abbandonano una porzione dell'acido, e bruciano poi con una sorta di debole detonazione, senza emanazione di luce, proprietà che li distinque dai nitropicrati, che non bruciano gradatamente, ma con detonazione, val dire tutto ad un tratto. Il sale *potassico* cristallizza in piccoli aghi di un rosso-arancio, che non contengono affatto acqua di cristallizzazione. È poco solubile nell'alcool freddo, ma si scioglie in ogni proporzione nell' alcool bollente. È più solubile nell' acqua dell' acido nitranilico; la soluzione è di un giallo-rossigno. I nitranilati *sodico*, *ammonico*, *strontico*, *calcico* e *magnesico* son solubilissimi e producono dei cristalli rossi o di un giallo-rossiccio. Il sale *baritico* cristallizza in belli aghi gialli, che non contengono acqua di cristallizzazione. Coll'ossido piombico l'acido nitranilico forma un sotto-sale giallo, insolubile, ed un sale neutro, molto poco solubile, che può ottenersi in piccoli cristalli gialli. Con eccesso di acido è molto più solubile. Bollendo la dissoluzione del sale acido con eccesso di carbonato piombico, tutto si precipita allo stato di sotto-nitranilato. Il sale *ferrico* si scioglie nell'acqua colorandola in rosso, e cristallizza

in aghi di un rosso-carico quasi nero. Non si scioglie se non lentamente nell' acqua fredda. La dissoluzione saturata è di un rosso di sangue, come quella del solfocianuro ferrico, ed una piccolissima quantità di acido nitranilico basta per colorire in rosso la soluzione di un sale ferrico. Il sale *rameico* è poco solubile nell' acqua fredda; l' acqua bollente ne scioglie un poco più, e ne deposita l'eccesso col raffreddamento in fiocchi verdi. Il sale *mercuroso* è un precipitato giallo, che non si scioglie che nell' acqua calda. Il sale *argentico* è solubile in acqua, ma con prolungata ebollizione si scompone e l'argento si ripristina. Se si prepara in piccola quantità, cristallizza durante il raffreddamento della soluzione calda, in aghi di un rosso chiaro. L' acido nitranilico fu scoperto da Fourcroy e Vauquelin, che lo considerarono come acido benzoico. Le sue proprietà sono state studiate da Chevreul e posteriormente da Buff, dal cui lavoro si è estratta la descrizione precedente.

b) *Acido nitropicrico* (da πικρος amaro), detto anche amaro di Welter, giallo amaro, amaro d' indaco, acido carbazotico. Come l' abbiamo già detto, quest' acido è il risultamento dell' azione dell' acido nitrico sopra un gran numero di materie vegetali od animali. Merita dunque di fissare l' attenzione dei chimici. L' indaco lo somministra in maggior quantità. Vedemmo che quest' acido producesi simultaneamente all' acido nitranilico; ma come questo è trasformato dall' acido nitrico in acido nitropicrico: si prepara quest' ultimo col processo seguente. Una parte d' indaco di prima qualità grossolanamente pestata si tratta a mite calore con 8 a 10 parti di acido nitrico di una densità media. L'indaco si scioglie con forte effervescenza e svolgimento di gas ossido nitrico. Cessato che è il moto nel liquore, si riscalda all' ebollizione, aggiungendovi di quando in quando dell' acido nitrico, fino a che l' acido che vi si aggiunge non isvolge più gas ossido nitrico. Allorchè tutto ciò che era scomponibile dall'acido nitrico è distrutto, si fa raffreddare il liquore: l' acido nitropicrico cristallizza allora in cristalli gialli e splendenti. Se si è ben regolata l' operazione non rimane nè resina, nè concino artificiale nel liquore, Si lavano con acqua fredda i cristalli, e si sciolgono in poca quantità di acqua bollente, per farli ricristallizzare.

L' acqua-madre acida deposita, allungandola coll'acqua, una considerevole quantità di un corpo bruno, che si lava prima con acqua fredda, e si scioglie poi nell' acqua bollente: la dissoluzione filtrata, abbandonata a sè stessa, deposita altra quantità di acido nitropicrico. Talvolta avviene che non si deposita nulla durante il raffreddamento dell' acido nitrico, e che l' acido nitropicrico non può ottenersi se non con la diluizione. L' acido cristallizzato così ottenuto, non è abbastanza puro; per purificarlo si scioglie nell' acqua bollente e si satura la soluzione calda col carbonato potassico. Il sale potassico cristallizza col raffreddamento del liquore, e l' acqua-madre svaporata ne somministra altra quantità. Il sale deesi varie volte far cristallizzare. Il nitropicrato potassico puro si scioglie in piccola quantità di acqua bollente, poi si scompone con leggiero eccesso di acido solforico, nitrico o idroclorico; l' acido nitropicrico che col raffreddamento cristallizza, si lava con un poco di acqua fredda; 4 parti d'indaco som-

ministrano 1 parte di quest' acido. L' acido puro cristallizza in lamine triangolari, equilateri, la cui forma primitiva è l' ottaedro a base romba. È giallo e molto splendente. Fa rossa la carta di tornasole ed ha sapore amarissimo, proprietà che gli ha fatto meritare il nome di *amaro d'indaco*, che ha portato per molto tempo. Riscaldato si fonde e si sublima senza alterarsi. Se si riscalda rapidamente all'aria libera, s' infiamma senza esplosione ed arde rimanendo del carbone. Riscaldato col fosforo o col potassio detona con violenza. È poco solubile nell' acqua fredda, molto più solubile nell' acqua bollente, la soluzione è di un color giallo più intenso di quella dell'acido cristallizzato. Si scioglie facilmente nell'alcool e nell' etere. Non è alterato dal cloro e dal iodo, anche quando si fa fondere in mezzo a questi corpi, allo stato di gas. L'acido solforico concentrato lo scioglie a caldo, e quando si versa dell' acqua nella soluzione, l' acido nitropicrico si precipita senza aver sofferto alterazione. Gli acidi nitrico e idroclorico e l'acqua-regia non hanno azione su quest' acido. L' acido nitropicrico cristallizzato non contiene acqua. Si pretende che sia velenoso.

Quest' acido è stato analizzato da Liebig, e poi da Dumas. Liebig che credeva aver trovato che quest' acido non conteneva idrogeno, l' ha rappresentato con la formola C^{15} N^6 O^{15} e lo chiamò *acido carbazotico*. Il peso atomistico dell'acido, dietro ciò, sarebbe 3177,676. Le analisi del sale baritico, fatte dallo stesso chimico, han dato per peso atomistico dell' acido 3031,8 e 3136,42, numeri che si approssimano molto al peso atomistico teoretico. Ma il peso atomistico calcolato dietro l' analisi del sale potassico non è che 2659,46; questo numero non sembra essere in relazione molto convenevole col primo risultamento, per attribuir la differenza ad inuguale saturazione dei due sali. Dumas che ha dopo esaminato quest'acido, l' ha dichiarato composto di:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	31,8	13	32,450
Idrogeno	1,4	6	1,222
Azoto	18,5	6	17,344
Ossigeno	48,3	15	48,984

La quantità di carbonio calcolata, essendo alquanto maggiore di quella trovata coll' esperienza, Dumas rappresenta la composizione dell' acido con la formola $C^{12}{}_{1/2}$ H^6 N^6 O^{15}. Debbo però ricordare, che prendendo 1/2 atomo di carbonio per 1 atomo, ha egli espresso il numero di carbonio con 25 e non con 12 1/2. Questo risultamento dà un peso atomistico che molto si approssima a quello che Liebig ha trovato coll' analisi del sale baritico.

Dietro più recenti esperienze, delle quali non espone i particolari, Dumas ha creduto potere esprimere la composizione dell' acido con la formola C^{12} H^4 N^6 O^{13}.

Calcolando dietro questa formola la composizione dell' acido si trova:

	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	12	33,074
Idrogeno	4	0,900
Azoto	6	19,151
Ossigeno	13	46,875

Il peso atomistico quindi è 2773,323; numero che non differisce molto da quello trovato da Liebig coll' analisi del sale potassico. D'altronde Dumas annunzia aver egli verificato questo peso atomistico con le analisi dei sali potassico, ammonico ed argentico. Deesi convenire che molte probabilità militano in favore di questa formola di composizione. Relativamente alla costituzione teoretica di quest' acido, è probabile che differisca molto da quella dell' acido precedente. Abbiamo già detto, che si ottiene del nitrato potassico, dolcemente riscaldando il sale potassico di quest' acido coll' idrato di potassa. L'acido nitropicrico contiene per conseguenza dell' acido nitrico, unito ad un corpo che può esserne separato dall'affinità di una base più forte.

Talune ragioni, che avrò l' occasione di più chiaramente e più estesamente sviluppare, allorchè tratterò dell' acido solfovinico o del bisolfato di ossido d' etilo, rendon probabile che l' acido nitropicrico contenga 2 atomi di acido nitrico, uno dei quali è combinato con un ossido organico funzionante da base *sui generis* rispetto all' acido, mentre l' altro atomo di acido nitrico si unisce con le basi per formare dei sali doppii della base organica e della base inorganica, che si aggiunge. L'acido nitropicrico cristallizzato è in conseguenza una combinazione, nella quale 1 atomo di acqua sostituisce la base inorganica, la cui formola di composizione è $(C^{12} H^4 N^2 O^5) \ddot{N}^2 + \dot{H}^2 \ddot{N}^2$. Calcolando secondo questa formola la composizione dell' acido cristallizzato, e paragonandola al risultamento analitico di Dumas, si trova.

Carbonio	31,8	12	31,785
Idrogeno	1,4	6	1,298
Azoto	18,5	6	18,404
Ossigeno	48,3	14	48,513

La conformità è così compiuta, per quanto può aversi da un' esperienza qualunque. Il peso atomistico dell' acido cristallizzato è 2285, 803.

Potrebbe dirsi che l' indaco nel trasformarsi in acido nitropicrico perde 8 atomi di carbonio, 8 atomi d' idrogeno e 2 atomi di azoto, ed assorbe 3 atomi di ossigeno, per formare 2 atomi di acido nitropicrico idrato. Essendo però quest' acido formato di varie sostanze di composizione diversa, ed anche non azotate, per esempio dell' ossido contenuto nell' acido nitranilico, l' acido nitropicrico non formasi con una sottrazione così semplice, e le parti constitutive dell' acido nitrico debbon contribuire alla produzione del corpo composto, che nell'acido funziona da base organica.

L' acido nitropicrico forma dei sali per la maggior parte gialli, cristallizzabili, e splendenti. Riscaldati rapidamente i nitropicrati;

specialmente quelli a base di terra alcalina, fanno esplosione, quasi con tanta violenza quanto il fulminato argentico. Liebig assicura che il nitropicrato piombico detona con la percossa, e che potrebbesi adoperare per polverino dei fucili a percussione. I nitropicrati argentico, mercuroso e mercurico ardon come polvere da sparo con rumore ed emanando viva luce; ma la detonazione che producono è molto minore di quella che accompagna la combustione dei sali precedentemente citati.

Questi fenomeni si spiegano facilmente da che sappiamo che i nitropicrati contengono 2 atomi di acido nitrico. Questa composizione spiega anche perchè talune basi, la cui affinità è minore e che più facilmente abbandonano i loro acidi, non ardono con detonazione, come avviene pei sali contenenti basi più forti. Avvegnachè a un calore inferiore a quello necessario per la scomposizione violenta ed istantanea, la base ripristinasi, ed allora l'acido alterato non si scompone più istantaneamente; ma il sale potassico, ad esempio, ritiene l'acido non alterato, fino a che questo si scompone istantaneamente.

La formola che esprime la composizione di questi sali è complicata: quella del sale potassico può servire di esempio.

Il sale potassico $KO\ N_2O^5 + (C^{12}\ H^4\ N_2O^3)\ N_2O^5$, cristallizza in lunghi prismi quadrilateri, stretti, gialli, trasparenti e splendenti. Vi voglion per iscioglierlo 260 parti di acqua a 16° e molto meno di acqua bollente; nel raffreddarsi la soluzione calda, depositasi in massa, composta di aghi così fortemente intralciati, che con difficoltà abbandonano l'acqua che ne riempie gl' interstizii. Quando la soluzione è meno concentrata, i cristalli, veduti a luce riflessa, ora sembran rossi ora verdi. Il nitropicrato potassico è insolubile in alcoole. Gli acidi più forti dell' acido nitropicrico scompongono questo sale; ma di ricambio, l' acido nitropicrico sciolto nell' alcool e versato in una soluzione di un sale, il cui acido è più forte, come il nitro, produce un precipitato di nitropicrato potassico. Riscaldato in un cannello di vetro chiuso da un capo, questo sale prima si fonde, poi si scompone con violenta esplosione che riduce in mille pezzi il cannello, gli avanzi del quale trovansi coperti di carbone. Il nitropicrato potassico non contiene acqua combinata. Braconnot assicura che si è con vantaggio adoperato contro le febbri intermittenti.

Il *sale sodico* cristallizza in aghi di un giallo chiaro, dilicati, setacei, che si sciolgono in 20 a 24 parti di acqua a 15°. Il *sale ammonico* cristallizza in lunghi aghi schiacciati, che si fondono e si sublimano a mite calore. Riscaldato rapidamente, questo sale brucia senza detonare, rimanendo un residuo di carbone. È solubilissimo in acqua. Il *sale baritico* cristallizza in prismi quadrilateri di un giallo carico; contiene 12,5 per 100 o 5 atomi di acqua di cristallizzazione, che si svolge a 100°. Questo sale è solubilissimo. Detona come l' argento fulminante. Il *sale calcico* si scioglie facilmente nell' acqua e cristallizza in aghi quadrilateri, schiacciati, che detonano come il sale potassico. Il *sale magnesico* è in aghi lunghi e dilicati, che detonano fortemente e si sciolgono facilmente nell' acqua. Il *sale piombico* si ha per doppia scomposizione in polvere gialla appena solubile, che quando si riscalda detona fortemente. I *sali ferroso*, *ferrico*, *cobaltico*

e *mercurico* sono tutti solubili nell'acqua. Il *sale rameico* è solubile e cristallizzabile in lunghi prismi quadrilateri, di un verde-smeraldo, che effioriscono ed ingialliscono all'aria. Il *sale mercuroso*, ottenuto per doppia scomposizione, con soluzioni bollenti, si deposita durante il raffreddamento del liquore, in piccoli prismi triangolari gialli, che per iscioglìersi abbisognano di 1200 parti di acqua fredda. Il *sale argentico* è solubilissimo; cristallizza in aghi di un giallo d'oro aggruppati a stelle. Il miglior mezzo di ottenerlo è di unire una soluzione bollente del sale potassico col nitrato argentico e di svaporare la mescolanza. Questo sale e il precedente non detonano; bruciano come polvere da sparo con forte rumore.

L'acido nitropicrico fu scoverto nel 1788 da Hausmann. Dipoi Woehler l'ottenne trattando la seta coll'acido nitrico e gli diede il nome di *amaro*. Ma si consideravano questi due corpi come due specie differenti. Chevreul esaminò inseguito l'amaro ottenuto coll'indaco; ed in ultimo luogo Liebig fece vedere che questi due corpi sono identici.

c) *Acido nitroematico* (nome derivato da αἷμα sangue, alludendo al color dei suoi sali). Ottiensi quest'acido unendo esattamente l'acido nitropicrico al solfato ferroso, e facendo digerire la mescolanza coll'acqua e dell'idrato baritico. L'ossido ferroso divenuto libero trasformasi in ossido ferrico, a scapito dell'acido nitropicrico, e formasi un novello acido. Quest'acido si combina coll'idrato baritico, ed il sale così ottenuto si scioglie nel liquore, e lo colorisce in rosso di sangue. Separato coll'acido carbonico l'eccesso di barite contenuto nel liquore, si precipita questo coll'acetato piombico, si lava bene il precipitato bruno carico, si stempera in acqua, e si scompone col gas solfido idrico. Il novello acido essendo poco solubile, si riscalda il liquido con la massa scomposta, si filtra, si lava il solfuro piombico coll'acqua bollente, e si svaporano i liquidi così ottenuti fino al punto di cristallizzazione. Depositasi allora l'acido in piccoli grani cristallini bruni. È per così dire senza sapore. A mite calore incomincia a liquefarsi, e poi detona senza emanar luce, sviluppando del cianuro ammonico e rimanendo molto carbone, che arde senza residuo. È poco solubile, come ho già riferito, nell'acqua, e la soluzione è gialla. Si scioglie nell'acido nitrico, ma quest'acido non lo trasforma in acido nitropicrico. Con le basi forma sali particolari, le cui soluzioni acquose son di un rosso di sangue carico. In istato secco son di un bruno carico, volgente talvolta al verde e di lucentezza semimetallica. I sali alcalini e i sali a basi di terre alcaline detonano come la polvere da sparo, quando si riscaldano. Il loro sapore è amaro. Sono scomposti da altri acidi, che ne precipitano l'acido nitroematico; in questo caso il color carico della soluzione passa al giallo. Il *sale ammonico* dà dopo la svaporazione un sale bruno che offre indizii di cristallizzazione. Riscaldandolo detona con isviluppo di luce e produce molto cianuro ammonico. Se si umetta una carta con la soluzione dell'acido nitroematico e in tale stato si tenga sopra un liquore che esala vapori ammoniacali, la carta diventa rossa, anche quando scarsissima è la quantità di ammoniaca. Il *sale baritico* è solubilissimo; dopo il disseccamento è di un bruno-

carico, e di lucentezza metallica verdiccia, ma nulla ha di cristallino. Il *sale piombico* è insolubile, bruno-carico, e, allo stato secco, nero come la polvere da sparo.

Woehler ha scoverto l'acido nitroematico, facendo delle sperienze per comprovare la presenza dell'acido nitrico in questo genere di acidi. La composizione di quest'acido non è stata determinata.

È probabile che quest'acido contenga anche 2 atomi di acido nitrico, e che l'ossido organico vi funziona da base, neutralizzando uno degli atomi di acido nitrico.

d) *Acido nitromeconico.* Quest'acido è stato già descritto trattando della meconina (v. to. 6°). Rimane ad aggiungere che contiene 1 atomo di acqua e che la sua composizione potrebbe esprimersi con la formola $(C^{20} H^{16} O^{6}) N^{2} O^{5} + H^{2}O$, se peraltro il risultamento dell'analisi merita fiducia. Quest'atomo di acqua sarebbe surrogato dalle basi, nell'atto della neutralizzazione dell'acido. Se, nel trattar la meconina coll'acido nitrico, 5 atomi di quest'alcali vegetale perdono 2 atomi di acqua, formasi 1 atomo del corpo combinato coll'acido nitrico.

Secondo tutte le probabilità, vi sono ancora altri corpi che posson produrre quest'acido. L'esperienza seguente può giustificare questa presunzione. Trattando l'olio volatile (1) ottenuto con la distillazione della *spiroea ulmaria* coll'acqua, coll'acido nitrico non concentrato nè in eccesso, Loevig trovò che sviluppavasi dell'ossido di azoto, e che l'olio si rappigliava in massa gialla e cristallina. Dopo aver decantato l'acido, riscaldò dolcemente l'olio; in tal modo tutto l'acido nitrico si separò simultaneamente ad una porzione di acqua, ed egli ottenne per residuo una sostanza di un giallo chiaro. Le proprietà di tal sostanza sono: esposta all'aria assorbe di nuovo dell'acqua e si colorisce in giallo carico. È senza odore, in sulle prime il suo sapore è nullo, ma poi si avverte di essere acre. È fusibilissima, e col raffreddamento si rappiglia in massa cristallina. Si può in parte sublimare. È pochissimo solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente; si comporta allo stesso modo rispetto all'alcool ed all'etere. La soluzione di questa sostanza non fa rossa la carta di tornasole, ma colorisce la cute e le unghie in giallo. Sciolto a saturazione nell'alcool bollente, l'acido si deposita col raffreddamento in prismi gialli e trasparenti. Forma con gli alcali de' sali gialli, solubili nell'alcool e che col calore detonano.

Secondo Loevig quest'acido è composto di:

Carbonio	51,18
Idrogeno	3,43
Ossigeno	45,39

(1) Quest'olio essendo stato scoverto da Pagenstecher dopo la pubblicazione del VI tomo nel quale son descritti gli olii volatili, non potè esservi menzionato. Quest'olio ha importantissime proprietà, si colloca tra gli olii volatili elettronegativi, che si combinano con le basi salificabili, ed è composto secondo la formola di Loevig di $C^{12} H^{10} O^{3} + H^{2}O$. Quest'atomo di acqua vi può esser sostituito dalle basi salificabili. L'olio è d'un giallo chiaro, come lo sono i suoi sali. Fa prima rossa la carta di tornasole, e dopo l'imbianchisce.

Poichè i sali detonano, è chiaro che l'acido contiene dell'acido nitrico; intanto Loevig non vi ha trovato azoto. Ne segue che tutto ciò che in quest'analisi, è preso per ossigeno, e ciò che constituisce propriamente la perdita, è formato di azoto e di ossigeno, la cui somma rappresenta il quantitativo di ossigeno e di azoto dell'acido nitromeconico. Quest'identicità di composizione e la somiglianza delle proprietà, pruovano che l'acido di che trattiamo è acido nitromeconico. Loevig l'ha chiamato *acido spiroilico.*

Sostanze amare che si combinano con le basi, e che non sembran contenere acido nitrico. Il numero di questi acidi è certamente grande. L'esistenza di molte di tali sostanze è stata da varii chimici annunciata; ma non sono state abbastanza qualificate per poterne trattare in quest'opera. Mi limiterò dunque a descrivere le seguenti.

1) *Sostanza amara del bruno d'indaco.* Ho già riferito al principio di questo tomo che trattando convenientemente il bruno d'indaco ottenevasi una sostanza amara, solubilissima, cristallizzabile, suscettiva di formar con la potassa un sale cristallizzabile, deliquescente, che si scompone senza detonare quando si riscalda.

2) *Sostanza amara dell'aloè.* Trattando l'aloè coll'acido nitrico ottiensi una sostanza, formata sotto l'influenza dell'acido, che si combina coll'acido nitrico, e che può ottenersi isolata. Per preparare questa sostanza si distillano 8 parti di acido nitrico sopra 1 di aloè, e quando il liquore è fortemente concentrato si allunga coll'acqua, fino a che non si forma più precipitato; il quale ha l'apparenza di una resina giallo-rossigna. Si lava questo coll'acqua, che infin lo rende polveroso. È la sostanza amara dell'aloè, che, secondo Liebig, consiste in una combinazione di acido nitropicrico con un corpo resinoide particolare, del quale non ha egli studiate le proprietà (1). L'amaro di aloè ha un bel color giallo. Non è cristallino. Fa rossa la carta di tornasole. Il suo sapore è sommamente amaro ed astringente e, riscaldandolo, emana odore aggradevole. Alla distillazione secca dà gas nitrogeno, acido idrocianico, gas oleficante, gas ossido carbonico, gas acido carbonico ed un residuo di carbone. Rapidamente riscaldato esala un fumo porpureo e rimane un carbone che detona leggermente. A 15° esige per disciogliersi 800 parti di acqua; tal soluzione è di color porpora. Si scioglie in circa 70 parti di alcool; la soluzione alcoolica è rossa. Gli acidi minerali lo sciolgono a caldo e col raffreddamento lo depositano. Il *sale potassico* è cristallino, di un rosso carico, poco solubile, ed ha la proprietà di detonare come la polvere. Trattato coll'alcool si scompone, ed ottiensi del nitro che rimane, ed un corpo amaro che si scioglie nell'alcool; questo corpo si combina con gli alcali, ma non li neutralizza, e non forma sali detonanti. La soluzione acquosa di questa sostanza, combinata o no con alcali, precipita la soluzione di gelatina. La seta che vi si fa bollire acquista un bel color rosso porpureo, che resiste all'azione degli alcali e degli acidi; per altro l'acido nitrico lo fa volgere al giallo, ma l'acqua

(1) Se si fa bollir l'aloè coll'acido nitrico di una densità di 1,430, fino a che non formasi più acido nitroso, si precipita con poca acqua l'amaro di aloè non iscomposto e si svapora il liquore filtrato, ottiensi, secondo Liebig, molto acido nitropicrico cristallizzato.

ristabilisce il color porpora. La lana vi si tinge in bel nero. Il cotone diventa color rosa, che è tolto dal sapone.

Il liquido acido, donde si è precipitata coll' acqua la sostanza amara, deposita dei grani cristallini romboidali, gialli, opachi, poco solubili nell' acqua. Questi cristalli son combinazioni della sostanza amara con l' acido ossalico.

3) Le *resine* della *gommagotta* e della *mirra*, secondo Braconnot somministrano una sostanza amara, allorchè si sciolgono in 8 parti di acido nitrico, si svapora la soluzione a consistenza di sciroppo chiaro, e si unisce coll' acqua, che precipita la sostanza amara. Questa sostanza è gialla e polverosa; fa rossa la carta di tornasole. Riscaldata si fonde difficilmente, spande odore aromatico, e si scompone somministrando un residuo di carbone. È più solubile nell' acqua bollente che nella fredda, e si deposita durante il raffreddamento della soluzione calda. È solubile nell' acido nitrico; l' acqua la precipita in forma di coagulo bianco da questa dissoluzione. L' alcool e gli alcali la sciolgono prendendo un color rosso. Non precipita la soluzione di gelatina.

4) *Specie di concino.* Nello scomporre le materie vegetali con agenti ossidanti, l' azione di questi ordinariamente spiegasi prima su l' idrogeno, di modo che la proporzione del carbonio continuamente aumenta nel rimanente, e questo corpo finirebbe coll' esser posto a nudo (come avviene quando si usa l'acido solforico), se l' acido nitrico non lo facesse entrare in combinazione con altri corpi, trasformandolo in quel che chiamasi concino artificiale. Il migliore spediente per ottenere questa sostanza è di carbonizzare prima le materie vegetali, ed a preparare il concino artificiale col carbone così ottenuto. Del rimanente, i corpi abbondantissimi in carbonio, come il carbon fossile, l' asfalto, l' indaco, diverse resine, sono i soli che ne somministrano, e, in questo caso, è sempre misto ad altri prodotti, provenienti dalla distruzione della materia adoperata.

a) *Concino artificiale preparato col carbone.* Per ottenerlo si mette in una storta 1 parte di carbone di legno leggiero, ben lavato e ridotto in polvere sottile, o preferibilmente 1 parte di negro di fumo ordinario, e trattandolo con 12 parti di acido nitrico di una densità di 1,4, avvertendo di coobare l' acido distillato, fino a che si manifesta reazione. La dissoluzione limpida è bruna. Si svapora a consistenza di sciroppo, e si unisce coll' acqua; se ne separa una sostanza polverosa, bruno-giallognola, che sembra stare al concino artificiale, come l' apotema di concino al concino ordinario. La soluzione filtrata e svaporata a secchezza con mite calore, somministra una sostanza quasi nera, dura, screpolata, a frattura vitrea. Talvolta contiene eccesso di acido nitrico. Per privarnela fa mestieri, secondo Hatchett, ridisciogliere la massa nell' acqua, svaporare a secchezza la soluzione, e ricominciare varie volte questo trattamento. Questa sostanza ha le seguenti proprietà: è senza odore e di sapore astringente; fa rossa la carta di tornasole, e si scioglie nell' acqua e nell' alcool, colorandoli in bruno. È copiosamente precipitata dalla soluzione di gelatina, e questo precipitato, il quale è bruno ed insolubile nell' acqua bollente, contiene 0,36 di concino. Il concino artificiale, di cui trat-

tiamo, contiene del nitrogeno, ed alla distillazione secca somministra del nitrato ammonico, del gas ossido nitrico, del gas acido carbonico, dell' acqua, ed un residuo di 0,38 di carbone. Su i carboni accesi emana odore di corno bruciato. La sua soluzione non si altera all' aria, come quella del concino naturale, e l' acido nitrico non lo scompone. Analogamente al concino di quercia, si combina con gli acidi. Gli acidi solforico e idroclorico lo precipitano dalla soluzione acquosa concentrata, e questo precipitato è solubile nell' acqua bollente. Chevreul ha trovato che se si precipita coll' acetato piombico una soluzione di questo concino, si lava bene il precipitato, e si scompone coll' acido solforico diluito, ottiensi una specie di concino che è bruno dopo l' evaporazione, diventa umido all' aria, e precipita i sali baritici e piombici. Questi ultimi precipitati sono interamente solubili nell' acido nitrico, il che sembra pruovare che non contengono acido solforico; nondimeno questo concino alla distillazione secca somministra dell' acido solforoso. Il concino artificiale ha molta tendenza ad unirsi alle basi salificabili; il carbonato potassico, versato nella soluzion concentrata di questo concino, ne precipita un coagulo bruno, assolutamente come avviene operando sopra una soluzione di concino di quercia. All' aria le sue combinazioni con gli alcali si abbrunano, perdon gradatamente la loro trasparenza, e somministrano dell' apotema. Con le terre questo concino forma combinazioni poco solubili, di modo che precipita le soluzioni dei sali terrosi neutri. Precipita del pari la maggior parte dei sali metallici, come i sali di piombo; di ferro e di stagno e tali precipitati han vario gradazioni di bruno.

Se si precipita esattamente una soluzione di questo concino con una soluzione di gelatina, rimane un liquido giallo, che svaporato somministra una sostanza analoga all' estratto di terriccio (della quale si tratterà in prosieguo) ed un poco di nitrato potassico e di nitrato calcico, che provengono dalle ceneri del carbone.

Quanto si è testè riferito risulta principalmente dalle ricerche di Hatchett. Menzionerò ora talune sperienze su tale subbietto che mi appartengono.

L' acido nitrico non discioglie tutto il carbone, se non quando si adopera in grande eccesso; ma rimane per residuo uno scheletro che conserva la forma del carbone. Questo scheletro è composto di un corpo nuovo, poco solubile nel liquido acido, e che strofinato tra le dita riducesi in polvere fina e nera. Sembra che questa sostanza è la stessa di quella che nelle sperienze di Hatchett si è precipitata nello svaporare il liquore acido. Il liquido formato dall' azione dell' acido nitrico, contiene dell' acido concinico, che si può raccogliere diligentemente svaporando il liquor menzionato di sopra.

Gli acidi non alterano questo acido concinico, ma gli alcali lo scompongono, inseguito di che non si può più riprodurre neutralizzando l' alcali con un acido. Combinandosi con un alcali, trasformasi in due acidi ed in una sostanza indifferente, gialla, solubile nell' acqua. Questi acidi contengono dell' azoto come parte constitutiva, ed in natura produconsi con la scomposizione spontanea dei corpi organici azotati. Si è loro dato il nome di *acidi crenico* ed *apocrenico* da κρηνη, sorgente, perchè in sulle prime scoprironsi nell' acqua d'una

fontana, che colorivano in giallo. Li descriverò trattando della putrefazione.

Per ottenere la sostanza gialla, si neutralizza l'acido concinico coll'ammoniaca, e si precipitano gli acidi crenico ed apocrenico coll'acetato di rame, dolcemente riscaldando il liquore, affinchè sia più compiuta la precipitazione. Ciò praticato, si precipita il rame in eccesso coll'idrogeno solforato, si filtra il liquore, ed a bagno-maria si svapora a secchezza. Il residuo è una sostanza estrattiforme di un bel giallo, contenente un poco di acetato di ammoniaca, ma non già nitrato di quest'alcali. Si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcoole. Sciolta nel primo di questi veicoli, non è precipitata dall'acetato di piombo.

Lo scheletro carbonoso che rimane dopo l'azione dell'acido nitrico, è pochissimo solubile nell'acqua, ma si scioglie molto meglio e senza residuo nell'alcool, in ispezialtà a caldo; dopo l'evaporazione dell'alcool rimane in massa bruna screpolata. Questa massa fa rosso il tornasole e si scioglie intieramente nell'ammoniaca, non che nei carbonati e negli acetati alcalini. Queste soluzioni sono brune; svaporate a bagno-maria rimangon per residuo delle combinazioni con gli alcali, che sono brune, estrattiformi, ed insolubili nell'alcoole. Queste combinazioni contengono, oltre la citata sostanza gialla, dell'acido crenico ed un altro acido azotato che rassomiglia perfettamente all'acido apocrenico rispetto alle sue proprietà, ma che ne differisce pel suo peso atomistico e per la sua capacità di saturazione. Questi fatti son particolarmente degni di nota perchè ci mostrano il modo con cui due corpi inorganici, il carbone e l'acido nitrico, formano degli ossidi ternarii e quaternarii d'una composizione analoga a quella dei corpi organici.

b) *Concino artificiale preparato coll'indaco.* Se si adopera per preparare l'acido nitranilico una quantità di acido nitrico minore di quella indicata, il liquido acido, dal quale l'acido nitranilico si è depositato, contiene del concino che si separa, con consecutiva evaporazione, in goccie oleacee, di un arancio carico, che si raccolgono alla superficie del liquore. Queste gocce son liquide a 15° ma poi si inspessiscono all'aria. Questa sostanza è una combinazione di concino con resina, di acido nitrico, di acido nitranilico, e di acido nitropicrico. È di sapore acido ed astringente e si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcoole. Le materie animali ne rimangono colorite in giallo. Se si scioglie nell'acqua, e si fa bollire la soluzione con carbonato piombico, ottiensi un precipitato nel quale l'ossido piombico è combinato con la resina e con piccola quantità dei due acidi amari. L'ossido piombico sciolto nel liquore, precipitato che si è coll'acido solforico, basta filtrare e svaporare il liquore per ottenere il concino in forma di estratto. Durante la svaporazione scorgonsi talvolta delle gocce oleacee, provenienti da una porzione della combinazione non iscomposta; si tolgono diligentemente. Con la potassa si giunge a separar da questo concino una piccola quantità di nitropicrato potassico. Il tutto è coagulato dall'alcali; ma facendo sgocciolare il coagulo e trattandolo poi coll'acqua, il concinato potassico solo si scioglie, mentre il nitropicrato rimane.

Secondo Hatchett, ottengonsi delle specie di concino analoghe alle precedenti, trattando la colofonia, la gommalacca, il belzoino, il balsamo del Perù, il sangue di drago ed altre resine, a varie riprese coll'acido nitrico, e non v'ha dubbio che non differiscono le une dalle altre, se non perchè contengono in mescolanza varii prodotti secondarii, provenienti dall'azione dell'acido nitrico.

Chevreul crede che queste specie di concino artificiale son composte di carbone o di una materia carbonosa e di acido nitrico, sostanze che, in istato isolato, non precipitano la soluzione di gelatina. Ma le sperienze fatte a questo risguardo non ci autorizzano ad ammettere questo modo di vedere; avvegnachè è stato impossibile d'estrarre da questo concino uno o l'altro di questi principi, o di ottenere questo concino, con la combinazione di queste parti constitutive, senza il soccorso dell'azion distruttiva dell'acido. S'ignora se la presenza d'un acido nel concino artificiale è una condizione indispensabile di sua esistenza, se l'acido nitrico può esservi sostituito da un altro acido, finalmente se questo concino ha dell'analogia o no con gli acidi amari che contengono dell'acido nitrico.

Il concino artificiale è stato scoverto nel 1805 da Hatchett. Questo chimico ne preparò tre modificazioni: 1) il concino ottenuto dall'azione dell'acido nitrico sul carbone di legno, e sul carbon fossile; 2) il concino proveniente dall'azione dell'acido nitrico sull'indaco o sopra un altro corpo resinoso, e che non è realmente, se non una combinazione del precedente con altri corpi; e 3) il concino ottenuto mercè dell'acido solforico, che differisce essenzialmente dalla modificazione testè descritta in quanto che non contiene affatto nitrogeno. Di poi Chevreul ha sottoposte queste sostanze a più esteso esame.

c) *Resina*. Ho detto di sopra che quando si prepara l'acido nitranilico, rimane non disciolta una resina particolare. Questa resina si forma a scapito degli elementi dell'indaco. Si tratta coll'acqua bollente, si scioglie nell'alcool, che rimane dell'ossalato calcico, si filtra la soluzione alcoolica, si unisce coll'acqua e si distilla l'alcoole. La resina si riunisce alla superficie dell'acqua in massa bruna. Il suo sapore è debolmente amaro. Contiene del nitrogeno ed alla distillazione secca somministra, tra gli altri prodotti, del cianuro ammonico. L'acido nitrico alla fin la trasforma in acido nitropicrico ed in concino. Questa resina colorisce in giallo l'acqua con cui si fa bollire; e la soluzione così ottenuta non precipita la soluzione di gelatina e non colorisce in rosso i sali ferrici. Gli alcali sciolgono facilmente questa resina.

Secondo più recenti esperienze di Buff, il miglior mezzo per ottener questa resina è di scomporre l'indaco coll'acido nitrico diluito con 3 a 4 parti di acqua. Si fa bollire coll'acqua, fino a che abbia perduto la sua consistenza resinosa; si scioglie nel carbonato sodico, si filtra la dissoluzione, se ne precipita la resina con un acido, e si fa bollire alternativamente coll'acqua e coll'alcoole. Dieci parti d'indaco di prima qualità, trattate con 15 a 20 parti di acido nitrico danno 1 parte di resina e 2 parte di acido nitranilico. — Secondo Buff, questa resina è una sostanza friabile, d'un bruno carico, in-

sipida, insolubile nell' acqua e nell' alcool, solubilissima ne' carbonati e negl' idrati alcalini, le cui soluzioni son colorite in bruno-rossigno da questa resina. Riscaldata brucia emanando odor di capelli bruciati e rimane del carbone molto gonfiato. L' acido nitrico la converte in concino; il cloro non vi ha azione. Si combina coll' ossido piombico; questa combinazione, che è un corpo bruno carico, insolubile, precipitasi quando si unisce la soluzione ammoniacale della resina con una soluzione di acetato piombico. Contiene 46,65 per 100 d' ossido piombico. — Bruciando questa resina coll' ossido rameico, Buff ha ottenuto 1 volume de gas nitrogeno ed 11 volumi di gas acido carbonico; e secondo quest' analisi, egli ammette esser composta di 56,281 parti di carbonio, 13,208 di nitrogeno, 2,101 d' idrogeno e 28,410 d' ossigeno.

Oltre la descritta resina si possono ottenere sotto l' influenza dell' acido nitrico, delle sostanze resinose analoghe in un gran numero di circostanze e mercè diversi corpi, come gli olii volatili, le resine, le gomme-resine, varii estratti, ecc.

5. *Sostanza particolare formata coll' azione dell' acido nitrico su la fibrina della corteccia di quercia.* Allorchè, dopo aver trattata la corteccia di quercia coll' acqua, coll' etere, l' alcool, l' acido idroclorico e con la potassa, si tratta la parte insolubile che rimane coll' acido nitrico concentrato, questo è scomposto e, secondo Trommsdorff, s' innalza alla superficie del liquido, una sostanza gialla, analoga alla cera e che se ne può separare. Se ne ottiene maggior quantità svaparando buona parte dell' acido, aggiungendo dell' acqua al liquore e facendolo bollire. La massa proveniente dalla corteccia adoperata si presenta allora in polvere gialla: si lava coll' acqua bollente, si dissecca, e si tratta coll' alcool o preferibilmente coll' ammoniaca, per ispogliarla della sostanza analoga alla cera che vi si trova mescolata. Dopo le lavande e il disseccamento, il residuo è voluminosissimo e più leggiero del sughero. Questo corpo è insolubile nell' acqua, nell' alcool e nell' etere; una soluzione alquanto concentrata d' idrato di potassa lo scioglie quasi senza residuo. La soluzione è bruna e contiene una sostanza alterata la quale, essendo precipitata da un acido, rassomiglia perfettamente all' acido umico. La cera menzionata non che la sostanza gialla, leggiera, sono state scoverte da Trommsdorff, ma non sono state studiate in particolare.

6. *Sostanze analoghe al sevo ed alla cera.* Quando si tratta il sughero coll' acido nitrico, e si fa digerire la massa scomposta coll' acqua bollente, se ne separa, come l' ho già riferito, una sostanza grassa, che rassomiglia alla cera. Ha poco sapore e non si scioglie affatto nell' acqua. All' opposto è solubile nell' alcool bollente, e durante il raffreddamento della soluzione alcoolica, si deposita in massa dotata di tutte le proprietà fisiche della cera, ha la medesima fusibilità di questa, emana lo stesso odore quando si getta su i carboni accesi, ecc. L' acqua precipita, dalla soluzione raffreddata e filtrata, una resina color giallo-paglia, che fa rossa la carta di tornasole ed all' aria acquista una tinta rossiccia. Sottoposta alla distillazione secca questa resina somministra un grasso solido ed un liquido acido precipitabile dall' acetato piombico.

Se si tratta il glutine e l' albumina vegetale coll' acido nitrico somministrano, del pari che la carne e l'albumina animale, un grasso giallo, analogo al sevo, che galleggia alla superficie del liquido. Le proprietà di questo grasso sono ancora ignote.

7. *Sostanza particolare formata dall' azione dell' acido nitrico su la fibra vegetale della semenza di cimino.* Allorchè si tratta la massa ottenuta liscivando il cimino coll' acqua, coll' alcool, coll' etere, coll' acido muriatico e coll' idrato di potassa, coll' acido nitrico d' un peso di 1,24, essa si gonfia in poltiglia gialla e svolgesi deutossido d' azoto. Diluendo tale poltiglia coll' acqua, filtrando la mischianza dopo 24 ore, lavando la massa, spremendo e facendola seccare, ottiensi una sostanza che rassomiglia alla cera gialla, rispetto al colore ed alla consistenza. Questa sostanza ha odor particolare. Non si può fondere, ma si accende con fiamma. È insolubile nell' acqua, nell' alcool e nell' etere. Coll' idrato di potassa forma una soluzione d' un rosso carico, che diventa gialla coll' aggiungervi dell' acqua. Gli acidi precipitano da questa soluzione una polvere gialla, la quale non si deposita se non dopo lungo riposo. Il liquido acido, formato dall' acido nitrico, contiene acido ossalico, ed una sostanza gialla, amara. Queste indicazioni sono di Trommsdorff padre.

C. *Azione delle basi salificabili.*

È probabile che a somiglianza degli acidi, gli alcali esercitano un' azione catalitica sopra un gran numero di sostanze vegetali. Ma questa azione è anche meno conosciuta di quella degli acidi. Malaguti ha fatto vedere che lo zucchero, la gomma, l'amido, ecc. son trasformati dagli alcali, nella stessa guisa come dagli acidi, in acido umico ed in acqua, e similmente, col contatto dell' aria, in acido formico. Secondo Peligot lo zucchero di uva si unisce all' idrato di barite con isvolgimento di calore e gonfiamento della massa; la combinazione s' esegue in pochi istanti. Ma in vece di zucchero di uva, non contiene più se non un sale solubile nell'acqua formato di barite e di un acido fortissimo, ed una sostanza neutra, non volatile, che posta a contatto co' sali di argento e di mercurio ne precipita questi metalli in istato regolino. L' acido che è ordinariamente imbrattato d' una piccola quantità di acido umico, può esser precipitato dalla soluzione del sale coll' acetato di piombo neutro. In sulle prime si precipita dell'umato di piombo, che si separa. Si può estrarre l' acido col processo ordinario dal precipitato senza colore, che segue questo primo deposito di umato di piombo. Peligot non dice se l' acido così ottenuto è nuovo od era già conosciuto. Lo zucchero di uva preparato coll'amido soffre lo stesso cambiamento; e l'operazione si fa con uguale successo, sia che si tratti la soluzione di zucchero coll' idrato di potassa, o che si adoperi l' idrato di calce. Ma lo zucchero di canna resiste a questo trattamento e si combina senza alterazione con le basi. —— Ho già precedentemente riferita la scomposizione del concino artificiale con gli alcali in acido crenico ed apocrenico ed in una sostanza amara; scomposizione che forse dipende da analoga cagione.

Del resto, gli alcali, specialmente gli alcali caustici, e le terre

alcaline, esercitano sopra un gran numero di materie vegetali un' azione scomponente, che però spesso non si manifesta che a contatto dell' aria. Chevreul è stato quegli che ha richiamata l' attenzione dei chimici su questo subbietto. Trattando dell' ematina, ho già citate le sperienze fatte da questo chimico relativamente all' azione degli alcali su questo principio colorante. L' acido gallico e tutt' i corpi estrattivi sono in modo analogo scomposti dagli alcali. Chevreul ha fatto vedere che se l' acido gallico diventa prima verde, poi bruno, per l' influenza dell'aria e degli alcali, questi cambiamenti di colore dipendono dalla formazione di varie sostanze, che produconsi a diverse epoche, e si possono ottenere una separatamente dall' altra. Se dopo l'aggiunta di una data quantità di alcali, cessa l'assorbimento d' ossigeno, ricomincia aggiungendo al liquore una novella quantità di alcali. — Questi cambiamenti che finora sono stati troppo poco studiati, presentano ai chimici un argomento d' importantissime indagini.

Vauquelin ha trovato che se si fa fondere a mite calore, una mescolanza di acido pettico e d' idrato potassico concentratissimo, si produce dell' ossalato potassico. Gay-Lussac profittando di questa osservazione, riconobbe inseguito che questo sale è un prodotto generale dell' azione della potassa fusa su le materie vegetali. Così, se si fa fondere in un crogiuolo 1 parte di segatura di legno secco; di ritagli di carta, di vecchi cenci o di altre somiglianti sostanze, con 5 parti d' idrato potassico solido e pochissima acqua, la fibra vegetale si scioglie nell' idrato potassico e trasformasi prima in terriccio, come l' ha indicato Braconnot. Ma quando il calore è giunto a 200° o 225° la massa si gonfia, e svolgesi del gas idrogeno; la massa però ordinariamente non si carbonizza. Contiene allora del carbonato e dell'ossalato potassici, e quest' ultimo sale vi si trova in così grande quantità da esser vantaggioso di estrarne l' acido. Talvolta formasi simultaneamente dell' acido acetico e del cianogeno, e i corpi nitrogenati svolgono dell' ammoniaca. Lo zucchero, l' amido, la gomma e l' acido tartrico somministrano dell' ossalato potassico senza diventar neri e sviluppar gas idrogeno. L' acido citrico, l' acido mucico, la seta, la lana, l' acido urico sottoposti allo stesso trattamento, tutti han prodotto acido ossalico; ma Gay-Lussac non ne ha ottenuto con gli acidi succinico, benzoico ed acetico, coll' olio di colza e l' indaco. La soda caustica agisce come la potassa; ma i carbonati di queste due basi non producono lo stesso effetto.

Winkler ha esaminato i prodotti dell' azione dell' idrato potassico su talune sostanze vegetali nitrogenate, come la pollenina del licopodio, la stricnina e la morfina. Egli ha trovato che se si scioglie una di queste sostanze, con pochissima acqua, in due parti d' idrato potassico, e si scalda il liquore, fino a che si dissecchi e la massa rimanente incominci a fondersi, ottiensi una massa salina, d' un bruno-giallognolo, che si scioglie nell' acqua e la colorisce in rosso bruno. Nel mentre si riscalda la mescolanza, svolgesi dell' ammoniaca. La soluzione ha odore disaggradevole che ricorda quello dell' estratto di giusquiamo. Contiene una combinazione della potassa con un corpo particolare, che si può collocar nella classe degli acidi e che è precipitato da un altro acido dalla sua soluzione nell' alcali. Così ottenuto è,

in fiocchi d'un bruno-giallognolo, che col disseccamento diventan grigi ed analoghi ad un grasso. Ha odor disaggradevole e si fonde come il grasso. È insolubile nell' acqua, solubilissimo nell' alcool e nell' etere che lo rimangono dopo l'evaporazione in forma d' olio d' un giallo carico. Si combina con le basi salificabili. Il sale potassico è d' un rosso-bruno-carico, non cristallizzabile, solubilissimo nell' acqua, insolubile nell' alcoole. Contiene 56, 8 per cento di potassa. La soluzione del sale potassico produce nelle soluzioni de' sali ferrici, piombici, rameici, mercurici ed argentici de' precipitati d' un bruno-carico. Il precipitato contenente dell' ossido piombico contiene 82, 895 di quest' ossido. Il peperino produce un corpo analogo. La chinina al contrario somministra de' prodotti intieramente diversi, che variano in ragion della temperatura in cui avviene la reazione.

D. Azione de' sali.

Molti sali si oppongono con la presenza loro alla distruzione delle materie organiche. In questo luogo non può trattarsi se non de' sali che agiscono su le materie vegetali ossidandole. Di questo numero sono i sali de' metalli nobili, il cui metallo è spesso ripristinato, mentre l' acido divenuto libero esercita la sua azione su la materia vegetale. Le dissoluzioni d' un gran numero di sostanze vegetali riducono il cloruro mercurico a cloruro mercuroso che si precipita. I sali argentici ed aurici sono dalle stesse sostanze vegetali ripristinati, specialmente col soccorso della luce, e in questo caso il metallo è intieramente ripristinato. Questi cambiamenti sono stati tanto poco finora studiati che rispetto a ciò non si è giunto a verun risultamento generale. Intanto importerebbe al medico di ben conoscere queste reazioni, affin di non ordinare l' uso di mischianze che distruggono l' efficacia delle sostanze adoperate. È bastato l' assicurarsi se eravi ripristinazione o no, ma la natura de' prodotti formatisi durante la riduzione non è stata determinata.

II. Distruzione delle materie vegetali con la fermentazione.

Se si espongono le sostanze vegetali all' azione dell' aria, badando d' impedir che non perdan l' acqua che naturalmente contengono o che non si dissecchino, incominciano gradatamente a scomporsi, e questa distruzione, che può dirsi spontanea, ha ricevuto il nome di *fermentazione*. Questa scomposizione presenta varii periodi. I corpi che contengon zucchero, somministran prima dell' alcool, e dell' acido carbonico, e questo grado di fermentazione si è chiamato fermentazione vinosa o alcoolica. Diventan poi acidi e producono dell' acido acetico, e talvolta dell' acido lattico. Quest' epoca forma ciò che dicesi fermentazione acida. Finalmente la maggior parte delle sostanze vegetali si trasformano lentamente in terriccio (*humus*) ed in tal modo soffrono la fermentazione detta putrida. Poche materie vegetali posson percorrere questi tre periodi ; un numero maggiore incomincia dal secondo, e la maggior parte son soltanto atte a soffrir il terzo, val dire di entrare in putrefazione.

I. *Fermentazione vinosa.*

Questa specie di fermentazione viene in generale prodotta da mezzi artificiali, poichè il prodotto che se ne ottiene, ch' è l' alcool, è di grande utilità. Le sole sostanze vegetali che possono sperimentare questa fermentazione, sono i succhi vegetali che contengono zucchero, o le materie vegetali contenenti amido, e nelle quali lo zucchero si è formato, per l' influenza del glutine, a scapito dell' amido. Come l' ho già riferito all' articolo dell' estrazione dello zucchero, tutt' i succhi vegetali che contengono zucchero di canna, zucchero di uva o zucchero di funghi, incominciano a fermentare poche ore dopo essere stati spremuti. Ma finchè son rinchiusi nella pianta che li somministra, si conservano senza soffrire alterazione. Perciò quando si sospendono delle uve mature in luogo secco, l' acqua del succo contenuto negli acini, si svapora, e si corrugano (in tal modo preparansi le uvepasse), senza che il succo di uva incominci a scomporsi. La cagione di tal conservazione è la compiuta esclusione dell'azione immediata dell' aria. Di fatto Gay-Lussac ha fatto conoscere che se si spreme l' uva in un' atmosfera che non contiene la più piccola quantità di ossigeno, il succo non incomincia a fermentare se non quando s' introduce dell' ossigeno nel gas. Gay-Lussac pestò e spremette dell' uva sotto una campana piena di gas idrogeno; il succo si conservò per un mese, mentre quello della stessa specie d' uva spremuto all' aria e conservato in altra campana posta a fianco alla prima, incominciò a fermentare nel modo ordinario. Allorchè egli introdusse sotto la campana piena di gas idrogeno una piccola quantità di aria atmosferica, il succo di uva incominciò ugualmente a fermentare. La quantità d' ossigeno necessaria per determinare la fermentazione è piccolissima, ed incominciata che è la fermentazione continua senza il concorso dell' ossigeno. Da ciò si comprende perchè il succo di uva, spremuto all' aria, fermenta in vasi che contengono ossigeno (1).

Lo zucchero puro, sciolto nell' acqua, non entra in fermentazione. La fermentazione dipende dunque dalla presenza di corpi che son separati dalla raffineria dello zucchero. Affinchè avvenga è indispensabile che un altro corpo agisca su lo zucchero contenuto nel succo. Questo corpo è il glutine; ma può essere più o men vantaggiosamente surrogato da altri corpi nitrogenati, d' origine vegetale od animale, come ad esempio la carne degli animali, il formaggio, la gelatina, ec. Non è però veruno di questi corpi dotato della proprietà di determinare una fermentazione così compiuta come il glutine che accompagna i succhi vegetali zuccherini. Ma il glutine non agisce se non dopo aver sofferto

(1) Gay-Lussac ha provato questo fatto con numerose esperienze. Riempì una boccia di succo di uva spremuto all' aria, poi la chiuse ermeticamente e l'esposa per alcuni minuti ad un calor prossimo ai 100°. In questo caso l' ossigeno dell' aria trovasi assorbito in altro modo di quando si forma il fermento, e il liquore si conserva senza fermentare. Gay-Lussac lo versò allora in altro vaso, di maniera che si trovò a contatto dell' aria; bentosto entrò in fermentazione. Conservò per mesi altri liquidi suscettivi di fermentara, riscaldandoli una volta al giorno fin a 100°; in questo caso il calore distrusse l' influenza specifica dell'aria che si esercita alla temperie ordinaria e produsse allora la fermentazione.

un cambiamento particolare, ed è probabile che a cagion di questo cambiamento il contatto dell' aria co' succhi vegetali è indispensabile (1). Generalmente ammettesi, come risultamento delle sperienze fatte su la fermentazione, che il glutine, finchè è sciolto nel succo vegetale, non favorisce la fermentazione, che una porzione del glutine è prima precipitata sotto l' influenza dell' aria, atteso che al principio della fermentazione il liquore s' intorbida, e che nel corso della fermentazione la totalità del glutine passa allo stato in cui diventa atto a favorirla, avvegnachè quando la fermentazione è terminata, trovasi nel liquore un precipitato insolubile, che ha la proprietà di far fermentare le soluzioni di zucchero puro, proprietà che gli ha fatto meritare il nome di *fermento*.

Secondo Dobereiner, il gas acido carbonico privo d' ossigeno, di cui si satura il liquore, al principio della fermentazione esercita la stessa influenza del gas ossigeno. Risulterebbe da ciò, che l' influenza dell' aria sul succo vegetale consiste in produrre prima dell' acido carbonico, e che questo produce quindi i cambiamenti necessari per istabilire la fermentazione. Ma l' assenza assoluta del gas ossigeno nel gas acido carbonico adoperato da Dobereiner è necessario che sia confermata. Del resto, Henry aveva provato, molto prima che Dobereiner facesse le sue sperienze, che l' infuso di malto o il mosto di birra entra in compiuta fermentazione e produce del fermento, quando si satura di gas acido carbonico.

Le reazioni che accompagnano la fermentazione vinosa sono ancor poco note. Nelle edizioni precedenti di quest' opera ho emessa la conghiettura che l' azione del lievito nella trasformazione dello zucchero in alcool è forse della stessa natura di quella del platino sul perossido d' idrogeno, e che a questa cagione fa mestieri attribuire la non riuscita di tutte le indagini tentate per determinare l' andamento dell' azion sua su lo zucchero.

Più recenti esperienze ci hanno vie più familiarizzati con questa forza, che chiamiamo forza catalitica, ed han mostrato che la sua azione è molto più generale, di quel che pochi anni sono non poteasi presumere. Possiam dunque ammettere con maggiore probabilità di non ingannarci, che la fermentazione non risulta se non dall' azione della forza catalitica del fermento su lo zucchero.

Affinchè avvenga la fermentazione alcoolica, la presenza dello zucchero e della materia che determina la fermentazione, detta ordinariamente *fermento*, non bastano; bisogna inoltre che vi sieno le condizioni seguenti: 1) che lo zucchero sia sciolto in una data quantità di acqua; allorchè ve n' è poco, cioè allorchè la soluzione di zucchero è troppo concentrata, la fermentazione non incomincia, ovvero si arresta prima che tutto lo zucchero sia distrutto; 2) Bisogna che il liquore abbia un dato grado di calore, il quale non deve essere al di sotto di 10° nè maggiore di 30°; la temperatura tra 22° e 26° sembra essere la più favorevole all' incominciamento ed alla continua-

(1) Fabbroni ammette che se il succo contenuto negli acini di uva non entra in fermentazione è perchè lo zucchero e la materia atta ad eccitare la fermentazione trovansi in serbatoi particolari. Questa ipotesi sembra non aver fondamento.

zione della fermentazione. Più grande è la massa che fermenta, più compiuta è la fermentazione, ciò che sembra dipendere da che la massa conserva allora meglio la temperatura necessaria alla fermentazione. Non si è esaminato quale influenza vi esercita la forma de' vasi ne' quali si opera; ma è probabilissimo che la fermentazione in un modo eseguesi sotto di elevata colonna di acqua, che sotto una colonna di acqua di poca altezza, val dire diversamente in un vaso profondo che in un vaso piatto.

Durante la fermentazione alcoolica avviene quanto qui appresso: allorchè si spreme il succo d'una parte vegetale zuccherina, per esempio, dell'uva, del ribes, delle barbabietole, delle carote, e si abbandona il liquido limpido a sè stesso, in vaso leggermente coverto, e ad una temperatura di 20° a 24°, tra alcune ore e talfiata più presto, diventa opalino, e vi si manifesta un leggiero svolgimento di gas che aumenta poco a poco, nell'atto che il liquore s'intorbida e prende un aspetto di acqua argillosa; infin la massa entra in effervescenza permanente e forte abbastanza per esser udita; vi si svolge calore in maniera che la temperatura del liquido s'innalza al di sopra di quella dell'ambiente. Le bolle di gas partono dalla materia che si precipita, vi si fissan sopra e la trascinano alla superficie del liquore, che trovasi in tal modo coverto d'una materia galleggiante. Le porzioni del precipitato che si sono spogliate delle bolle gassose che le han trascinate, continuamente cadono al fondo del liquido, sviluppano novelle bolle di gas, ed appena giunte al fondo del liquido, trovansi circondate di bolle di gas ed innalzate di nuovo alla superficie. Questo moto continua per un tempo più o meno lungo secondo la temperatura, la quantità e la specie di zucchero contenuta nel liquido, l'efficacia del fermento, ecc.: può durare da 48 ore fino a varie settimane. Quando lo svolgimento del gas è affatto cessato, il precipitato, raccolto alla superficie del liquido il quale consiste in fermento, cade al fondo del vaso, e il liquido si chiarifica, perchè il fermento non trovasi più sollevato dalle bolle di gas. In questo stato, il liquido non contiene più zucchero ed il suo sapore non è più zuccherino; consiste in una mescolanza di acqua e di un liquido volatile, che è uno de' prodotti della fermentazione, e ch'è conosciuto col nome di *alcool* o di *spirito di vino*.

Se si filtra il liquore che fermenta quando è giunto ad un dato punto, per esempio, al quarto del tempo della fermentazione, il liquido trasparente che passa attraverso il filtro, non fermenta; ma dopo qualche tempo ricomincia ad intorbidarsi ed a fermentare, sebben più lentamente di prima. Se si filtra il liquido quando l'operazione è più avanzata, la fermentazione del tutto si arresta. Da ciò sembra risultare che l'azione che esercita la sostanza precipitata o il fermento su la dissoluzione di zucchero tiepida è quella che determina lo svolgimento di gas, inseguito del quale il fermento trovasi portato alla superficie del liquido, e che il gas non isvolgasi alla superficie de' fiocchi di fermento in conseguenza d'un'azione meccanica, come per esempio, il gas acido carbonico si svolge da un pezzetto di carta immersa in acqua impregnata di questo gas. Inoltre, risulta dall'esperienza testè menzionata, che la porzione del glutine precipitata è sola

atta a sviluppare la fermentazione, e che se tutto quel che poteva esser precipitato lo è stato prima della filtrazione, lo zucchero che rimane nel liquore non è più distrutto.

Braconnot ha cercato di dimostrare cha la produzione del lievito, nella fermentazione de' succhi vegetali, non dipende unicamente dal glutine, ma che la sua formazione esige ancora della pettina, di maniera che, quando questa manca, la fermentazione non producesi se non coll' aggiungervi questa sostanza. Da un' altra parte, egli dice, la pettina sola non può produrre la fermentazione, e tutta la pettina si distrugge in questo fenomeno.

Per far fermentare lo zucchero puro, si scioglie in 10 parti di acqua, si riscalda il liquore fino a 22° e si unisce col fermento. In pochissimo tempo, i descritti fenomeni di fermentazione si manifestano; ma non formasi precipitato, ed il fermento perde totalmente o in gran parte la proprietà di far fermentare lo zucchero.

Durante la fermentazione de' cereali, producesi, quando si stempera nell' acqua calda la semenza grossolanamente pestata, germogliata o non germogliata, una porzione di zucchero a scapito dell' amido (v. il tomo precedente), formazione di zucchero che continua ad aver luogo durante la fermentazione stessa; in guisa che la fermentazione distrugge non solo lo zucchero che si è formato durante la germinazione, ma anche l' amido. Questo è prima trasformato in gomma, poi in zucchero. Il liquido zuccherino, così ottenuto, non fermenta, ed abbandonato a sè stesso, diventa acido; ma quando lo si unisce col fermento entra in un violento moto di fermentazione, ed il glutine e l' albumina vegetale che contiene trovansi trasformati in fermento.

Le materie vegetali che contengono solamente amido, come le patate, sono anche suscettive di fermentare; basta per farle fermentare di trattarle coll' acqua bollente, che scioglie l' amido e di mescolare la soluzione con una certa quantità di malto; il glutine e l' albumina vegetale del malto determina la saccarificazione dell' amido, ed aggiungendo al liquore del fermento, facilmente giungesi a trasformar lo zucchero in alcoole.

È chiaro che i prodotti della fermentazione sono: a) de' gas che si svolgono; b) del fermento che si precipita; e c) il liquido fermentato (birra, vino, sidro).

a) Il gas che si svolge durante la fermentazione è gas acido carbonico. Quello che proviene dai succhi delle frutta zuccherine è perfettamente puro, e se si raccoglie dopo che si è scacciata tutta l' aria atmosferica, trovasi che è intieramente assorbito dall' acqua di calce. Facendo fermentare i cereali, l' acido carbonico che si sviluppa è, secondo Thénard e Fourcroy, mescolato con piccola quantità d' un gas che non è assorbito dall' acqua di calce, ed è gas idrogeno.

b) Il *fermento*. Da quanto precede risulta che il fermento è il prodotto d' un' alterazione che soffrono il glutine e l' albumina vegetale, la quale non si opera se non al contatto coll' aria e la fermentazione stessa favorisce. — Il precipitato che si deposita quando la fermentazione è terminata, consiste, secondo le circostanze, in una mescolanza di fermento puro e forse di fermento scomposto dalla fermen-

tazione, con corpi insolubili contenuti nel liquido fermentato, e che possono trovarvisi prima o prodursi durante la fermentazione.

Osservando la formazione del lievito col microscopio, Caignard de la Tour ha riconosciuto che formavansi piccoli globuli lisci, il cui numero continuamente aumentava, come se fossero stati grani che sarebbonsi moltiplicati per una specie di vegetazione. Schwann è giunto fino a dichiarare il fermento una pianta vivente della specie de' funghi, poichè ha veduto questi globuli agglomerarsi in masse di forme dendritriche. Quest' assertiva però è una finzione scientifico-poetica, avvegnachè abbiam veduto che il fermento formavasi di sostanze tenute dapprima in soluzione, e che per conseguenza precipitavasi durante la fermentazione. Ehrenberg ha fatto vedere che i precipitati di sostanze inorganiche, non affettando veruna forma cristallina, mostransi sotto il microscopio in globuli, che situandosi gli uni accosto agli altri a cagion dell' attrazione molecolore, formano figure rettilinee o ramificate, o anelli intorno ad un globulo, presentando l'aspetto di dischi piatti. Non v'ha motivo maggiore per ispiegare la riunione de' globuli del fermento per l' azione d' una forza vitale, di quel per attribuire l' agglomerazione de' globuli di argilla e di fosfato di calce, ad una vegetazione.

Per preparare il fermento puro, almeno una mescolanza abbondante in fermento, adoperasi il precipitato che formasi durante la fermentazione d' un infuso limpido di malto, e che chiamasi comunalmente *lievito*. Si lava questa massa con acqua fredda, distillata, e si spreme tra doppî di carta sugante. In questo stato è polverosa, e composta di piccoli grani d' un grigio-giallognolo, che son trasparenti, veduti al microscopio. Contiene molt' acqua, perciò è molle, come il glutine e l' albumina vegetale ammollati nell' acqua. Se si dissecca in modo da toglierle quest' acqua, diventa come queste sostanze traslucida bruno-gialliccia, cornea, dura e spezzevole. Allo stato molle ed acquoso è insipida, senza odore, insolubile in acqua e in alcoole. Thenard ha trovato che l' acqua non ne scioglie 1/400 del suo peso (1). Se in questo stato si abbandona il fermento a sè stesso ad una temperatura di 15° a 20°, impedendo che si dissecchi, entra in putrefazione, e presenta allora tutt' i fenomeni che manifestano il glutine e l' albumina vegetale nelle medesime circostanze; ed analogamente a queste sostanze, rimane alla fine una massa somigliante a vecchio formaggio. Al principio di quest' alterazione ed in ispezialtà quando il fermento sottoposto all' esperienza, trovasi in un' atmosfera limitata, v' ha assorbimento di gas ossigeno, e svolgesi un volume di gas acido carbonico all' incirca quintuplo di quello che corrisponde al volume di gas ossigeno-assorbito; simultaneamente producesi dell' acido acetico in mezzo alla massa. Alla distillazione secca, il fermento dà gli stessi prodotti del glutine. Distillando 100 parti di fermento, Thenard ha ottenuto 20,1 parti di acqua, 16,4 d' olio empireumatico, 13,2 di carbonato ammonico, 4,1 di sostanze gassose, delle quali

(1) Colin assicura che avendo trattato il fermento coll' acqua, ottenne 0,045 del peso del fermento d' un estratto sciropposo, più atto del residuo spossato a sviluppare la fermentazione, e meno del fermento non ispossato dall' acqua.

115 di acido carbonico ed i 415 rimanenti di gas combustibili; e nella storta rimasero 35,4 di carbone. I corpi di natura inorganica agiscono sul fermento come sul glutine e su l' albumina vegetale. Gli acidi diluiti lo sciolgono in notevole quantità. L' acido nitrico lo scompone con isviluppo di gas ossido nitrico, e producendo, tra gli altri prodotti, un grasso analogo al sevo. La potassa scioglie il fermento con isvolgimento d' ammoniaca, il che potrebbe far supporre che contiene dell' ammoniaca che è semplicemente renduta libera dall' alcali; poichè il glutine e l' albumina vegetale si sciolgono negli alcali fissi, senza sviluppo di gas ammoniaco.

L' azione ch' esercita il fermento su le materie vegetali, diverse dallo zucchero, non è ancor conosciuta. Secondo Dobereiner, il fermento acquoso, triturato con zucchero di canna in polvere, produce una massa che si trasforma in uno sciroppo traslucido, ma questo effetto è puramente meccanico. L' acqua contenuta nelle minime particelle del fermento si combina con lo zucchero in modo da produrre uno sciroppo liquido. Questo occupa lo stesso volume dell' acqua e dello zucchero uniti insieme, vi è per conseguenza una specie di liquido che riempie gl' interstizi de' grani del fermento, e rende liquida la mescolanza, e come la forza refrangente de' grani è quasi uguale a quella dello sciroppo, il tutto diventa trasparente. Anche lo stesso fermento spremuto che è sì secco che facilmente si rompe, contiene ancora acqua a sufficienza per trasformarsi con lo zucchero in uno sciroppo fluido. Questo sciroppo è una specie di conserva di fermento, in cui lo zucchero ed il fermento si conservano per lunga pezza.

La proprietà che possiede il fermento, di determinare la fermentazione d' una dissoluzione diluita di zucchero, è fugacissima, e leggiere alterazioni bastano per togliercela per sempre. 1) Essa è distrutta dal compiuto disseccamento del fermento, nè la riacquista più quando si umetta. Si è intanto tentato in Inghilterra di raccogliere il lievito che ottiensi nella fabbricazione del porter e, dopo averlo lavato, scacciarne l' acqua sotto una soppressa mossa dal vapore. In tal modo acquista così grande durezza, ed è così ben disseccato, che può conservarsi e spedirsi nelle possessioni inglesi delle Indie orientali. Ma con questo trattamento perde gran parte della sua forza fermentescibile. In Alemagna si fabbrica della stessa maniera ciò che chiamasi lievito secco, per mandarlo in paesi lontani. 2) Col bollimento, il fermento perde la sua virtù, ma non isparisce istantaneamente. Il fermento posto semplicemente a bollir coll' acqua, perde di sua qualità, a cagion che non produce la fermentazione se non a capo di qualche tempo. Più si prolunga l' ebollizione, maggiormente le qualità del fermento diminuiscono; dopo essere stato bollito per dieci minuti coll' acqua, ha quasi intieramente perduto la proprietà di far fermentare un liquido zuccherino, e con più lunga ebollizione la perde intieramente. 3) Quando si versa dell' alcool sul fermento, questo perde all' istante anche la proprietà di eccitare la fermentazione, sebben non si sappia che l' alcool tolga qualche cosa al fermento. 4) In oltre il fermento perde le sue qualità sotto l' influenza di varii agenti di natura inorganica, come gli acidi; 1/1000 di acido solforico basta a tale oggetto, e l' acido acetico concentrato esercita la medesima azione.

Gli alcali e i sali, specialmente quelli che abbandonano facilmente il loro ossigeno, producono lo stesso effetto. 5) Varii corpi de' quali aggiungesi piccola quantità al fermento impediscono o interrompono la fermentazione; in questo caso sono i fiori di solfo, l'acido solforoso, e i solfiti, la senape in polvere e particolarmente gli olii volatili di senape e di ravano, e, in generale, tutti gli olii volatili contenenti solfo, poi l'acido nitroso, il cloruro di calce e soprattutto il cloruro mercurico e l'acido arsenioso. Secondo Braconnot di quest'ultimo basta 1/4000 del peso della massa per impedire intieramente la fermentazione. 6) Finalmente la fermentazione è del tutto interrotta quando si raffredda il liquido che fermenta.

Durante la fermentazione, il fermento soffre un' alterazione, giacchè perde la proprietà di far fermentare un altro liquido. È probabilissimo che quest'alterazione dipende dalla reazione chimica tra il fermento e lo zucchero che è scomposto; perchè una data quantità di fermento non può determinare la fermentazione che di una data quantità di zucchero, e tolto lo zucchero eccedente questa quantità rimane nel liquore senza alterarsi. Thenard prese due dosi uguali di lievito di birra fresco, disseccò l'una e la pesò, e mescolò l'altra con una soluzione di zucchero conosciuta e superiore a quella che il fermento poteva scomporre. Allorchè il liquore non dette più segno di fermentazione, lo filtrò, lo svaporò a secchezza e conchiuse dal peso del residuo quello dello zucchero scomposto. Con questo mezzo Thenard trovò che una parte e mezzo di fermento, supposto secco basta a far fermentare 100 parti di zucchero. In questa esperienza riman sul filtro, a traverso del quale si è filtrato il liquido fermentato, una sostanza di apparenza alquanto diversa di quella del fermento; è intieramente priva della proprietà di determinare la fermentazione, ed allo stato secco pesa all'incirca metà meno del fermento secco. Questa sostanza è bianca ed insolubile in acqua; alla distillazione secca non dà ammoniaca. Posteriormente Thenard ammise che era identica all'ordeina di Proust. Se così è, Thenard non ha adoperato fermento così puro per quanto può aversi; giacchè non si trova punto ordeina in un infuso di malto limpido. Riman dunque a decidersi se il fermento puro ed attivo si scioglie e sparisce durante la fermentazione, o se, dopo la fermentazione, rimane un residuo insolubile. Ma di ricambio si sa in modo positivo, che nel caso in cui v' ha produzione di fermento, la quantità di glutine e di albumina vegetale eccedente è quella che è necessaria per operare la scomposizione dello zucchero, che si trasforma in fermento, il quale rimane in mescolanza col fermento distrutto dalla fermentazione, e così forma il lievito. Risulta anche da quanto abbiamo esposto, che facendo fermentare una soluzione di zucchero puro, aggiungendovi del fermento, non formasi punto nuovo fermento; e che se la materia che trovasi al fondo del liquido fermentato e limpido, ha la proprietà di far fermentare una novella quantità di zucchero, lo deve unicamente al fermento posto in eccesso, alla scomposizione del quale la quantità di zucchero adoperata nella prima operazione era insufficiente. Secondo Caignard de la Tour il lievito esaminato col microscopio dopo la sua azione è composto di globuli crepati o triturati misti a globetti intieri. Secondo lui, questi

ultimi conservano la proprietà di eccitare la fermentazione, quelli che son rotti l'hanno intieramente perduta. Quest'assertiva potrebbe far congghietturare che la perdita della forza del fermento forse non dipende che da quest'azione meccanica; ma vedremo in prosieguo che il fermento ha anche perduto il suo quantitativo di azoto.

Il glutine e l'albumina vegetale, che son convertiti in fermento durante la fermentazione, di tutt'i corpi son quelli che determinano la fermentazione con maggior rapidità ed energia. Ma risulta dalle sperienze fatte da Proust, Thenard, e principalmente da Colin, che la gelatina (la gelatina ordinaria non che la colla di pesce), la fibrina animale, il caseo, l'albumina, l'orina ed altre sostanze nitrogenate, hanno anche la proprietà di far fermentare una soluzione di zucchero, con la differenza che mentre il lievito stabilisce una fermentazione perfetta in men di un'ora e ad una temperatura di 18° a 20°, queste sostanze esigono varî giorni ed un calor di 25° a 30° per trasformarsi in fermento e produrre la fermentazione; ordinariamente questa procede più rapidamente sotto l'influenza di materie animali fermentescibili che han sofferto un principio di putrefazione, di quando si adoperano queste stesse sostanze fresche. Il fermento che rimane allorchè è terminata la fermentazione, è meno buono del fermento ordinario; ma molto più attivo delle materie a scapito delle quali si è prodotto. L'albumina delle uova è quella che agisce più lentamente; allorchè se ne fa uso, spesso la fermentazione non producesi che a capo di tre settimane e ad una temperatura di 35°; durante la fermentazione, che lentamente procede, l'albumina eccedente si precipita in istato di vero fermento. — Le materie prive di nitrogeno non producono fermento (1).

Prima di conoscere la forza catalitica si è in vario modo spiegato il principio e la continuazione della fermentazione vinosa. Fabbroni ammise per qualche tempo, che la fermentazione risultava dall'azione che gli acidi vegetali esercitano su lo zucchero; ma in prosieguo egli trovò che una sostanza nitrogenata contribuiva alla fermentazione, ed ammise che il carbonio del fermento combinavasi coll'ossigeno dello zucchero, per produrre dell'acido carbonico, mentre che l'alcool era prodotto dai rimanenti elementi dello zucchero. — Si procurò inseguito di attribuire queste reazioni all'elettricità. Gay-Lussac trovò che facendo pervenire i due fili d'una poderosa pila galvanica nel succo di uva spremuto fuori il contatto dell'aria, e che in conseguenza non fermenta, il succo tosto entra in fermentazione; e Colin eccitò con la pila la fermentazione d'una soluzione di zucchero, la cui metà,

(1) È difficilissimo ottener fermento senza averne prima. Secondo Henry il fermento si ottiene saturando di gas acido carbonico un carico infuso di malto, ed esponendo il liquido ad un calor favorevole alla fermentazione. Avuta che si è una piccola quantità di fermento, può prepararsene dippiù con varî mezzi. Vi sono rispetto a ciò moltissime ricette, le quali riduconsi principalmente a servirsi del fermento così ottenuto, per far fermentare una mescolanza d'acqua e di farina, o di acqua e di malto, ed aggiungervi novelle quantità di queste materie, quando è in piena fermentazione. A tale oggetto si usa a preferenza la farina de' piselli o de' fagiuoli, oppure la farina di orzo. I particolari relativi al modo di operare son fuori i limiti di quest'opera.

posta d'altronde nelle medesime circostanze, ma sottratta all'azione della pila, non fermentò nel corso di due mesi. Ma la pila operò piuttosto determinando uno svolgimento d'ossigeno e per conseguenza una formazione di fermento anzi che eccitando la fermentazione; giacchè in una soluzione di zucchero perfettamente puro, la sua azione è nulla. Nondimeno Schweigger ha tentato di render probabile che il fermento forma con lo zucchero e l'acqua una quantità di piccole coppie elettriche diffuse in tutto il liquido. Questo modo di vedere non può però essere esatto, giacchè nel caso di che discorriamo, non vi sono se non due elementi riuniti a coppie, il fermento e la soluzione di zucchero, ed uno di questi elementi inviluppa uniformemente e sotto forma liquida l'altro elemento, e si oppone così allo sviluppo dell'elettricità per contatto che avviene quando i due lati d'un corpo solido sono inugualmente affetti. Per altro se si parta dalle proprietà elettriche de' corpi per ispiegare in generale tutt'i fenomeni chimici, è chiaro che non potrebbe succedere fermentazione senza il concorso delle forze elettriche; ma rimarrebbe sempre a determinarsi come queste forze son poste in azione dal fermento.

Per ispiegare i fenomeni che presenta la fermentazione si sono attribuiti finora alla scomposizione dello zucchero, perchè la quantità di fermento che agisce è piccolissima. Lavoisier era già pervenuto al punto in cui siamo ancora. Risultava dalle sue esperienze che l'effetto della fermentazione vinosa ristringevasi a scomporre lo zucchero (ch'è un corpo ossidato) in due parti, una delle quali si ossidava a scapito dell'altra e così trasformavasi in acido carbonico, mentre che l'altra disossidata, era cambiata in alcool, di maniera che se fosse possibile di combinar di nuovo questi corpi l'uno coll'altro, otterrebbesi lo zucchero. Gay-Lussac ha procurato di dimostrare che le parti elementari dello zucchero son precisamente nelle proporzioni necessarie per formare alcool ed acido carbonico. Ritornerò su quest'argomento dopo che avrò spiegato la composizione dell'alcoole. Tuttavia fin da ora farò notare, che le più recenti indagini intraprese per compruovare questa teorica par dimostrino che i pesi ottenuti dall'alcool e dall'acido carbonico non erano uguali al peso dello zucchero adoperato. Thenard ha trovato una perdita di circa 4 per 100. Ma tali differenze possono dipendere dalla gran difficoltà di raccogliere intieramente questi corpi volatili, da una incompiuta fermentazione, o da altre circostanze che cagionano gli errori d'osservazione, detti inevitabili. Thenard nota in oltre, che il fermento contiene dell'azoto, ma che nel caso in cui tutto il fermento trovasi distrutto dall'adoperarsi un eccesso di zucchero, non può ritrovarsi l'azoto nè nel gas, nè in una delle combinazioni solubili contenute nel liquido, nè nella materia bianca insolubile, che rimane al fondo del liquido. Le sperienze di Dobereiner fan conoscere che ne avviene dell'azoto. Questo chimico ha trovato che, distillando coll'idrato di potassa un liquido fermentato, di qualunque natura siasi, ottiensi nel recipiente un prodotto il quale, mescolato coll'acido idroclorico e svaporato ad un dato segno, produce col cloruro platinico del sale ammoniacale di platino. Questo fatto pruova che almeno una parte dell'azoto del fermento si trasforma in ammoniaca, sebbene non si scorga quali sono i cam-

biamenti che debbono prodursi per somministrar l' idrogeno necessario a tale trasformazione.

c) Il *liquido fermentato*. Ho già detto che invece dello zucchero trovasi in questo liquore dell' alcool il quale sebbene volatile rimane nel liquore. Recentemente si è preteso che il gas acido carbonico trascinava una notevole quantità di alcoole; ma Gay-Lussac ha fatto conoscere che questa quantità non giungeva a 1/2 per 100 dell' alcool prodotto, atteso che questa svaporazione risulta unicamente dalla tensione di che gode il liquido al calore in cui avviene la fermentazione, e che dipende da una parte dalla quantità di acido carbonico che si svolge, e dall'altra dalla proporzione in cui trovansi l'alcool e l' acqua.

Un succo vegetale fermentato contiene, oltre l' alcool, sostanze che non han sofferta alterazione veruna dalla fermentazione, la natura delle quali varia in ragion de' liquidi, e che consistono, per esempio, in estrattivo, in sali, in zucchero di manna ed in altre somiglianti sostanze.

Se si fa fermentare una soluzione di zucchero con fermento lavato, ottiensi, terminata che è l' operazione, un liquido alcoolico, il quale distillato somministra dell' alcool diluito dall' acqua; e se si spavora a mite calore l'ultimo quarto del liquido che è rimasto nella storta, si ottengono secondo Thénard, 4 per 100 del peso dello zucchero adoperato, d' una massa estrattiforme, solubilissima in acqua.

Thenard non ha procurato di conoscere la natura di questa sostanza. Forse questa sostanza non è se non zucchero poco alterato, o isolato, o mescolato con quella gomma in cui lo zucchero si trasforma per l' azion catalitica degli acidi, e che non acquista la proprietà di fermentare se non quando si è cambiata in zucchero di uva. È manifesto che per comprendere compiutamente la distruzione dello zucchero per la fermentazione, fa mestieri conoscere la natura chimica di questo residuo. Fa d' uopo inoltre decidere, se questa sostanza formasi sempre; e, in questo caso, se è sempre nella medesima quantità, o se la formazione sua dipende da circostanze che possono evitarsi; ec.

Si è notato che quando la fermentazione succede con lentezza, il liquido diventa talvolta mucillaginoso, e produce poco alcool: nondimeno lo zucchero trovasi distrutto. Si è detto questo cambiamento *fermentazione viscosa*. Consiste in questo, che lo zucchero trasformasi in una specie di gomma viscosa, la cui soluzione forma ciò che dicesi filante. Desfosses, che ha fatto esperienze su tale incidente, ha riconosciuto che può prodursi questa fermentazione, facendo bollire per qualche tempo, una mescolanza di acqua e di fermento, o di glutine di fromento, e sciogliendo nel liquore filtrato 1/20 di zucchero. Producesi uno svolgimento di gas poco considerabile; l' acqua bollita col fermento somministra più gas, e questo è composto di 3 parti di acido carbonico e di 1 parte di gas idrogeno. I gas prodotti dall' acqua bollita con glutine trovansi tra loro in proporzione inversa se si svapora il liquor fermentato; ottiensi una massa secca, che pesa poco più dello zucchero adoperato, ed ha le proprietà dell' amido abbrostolito, con la differenza, che la sua soluzione acquosa è molto più mucillaginosa. Talvolta la gomma contiene un poco di zucchero non alterato, che è facile di separarne coll' alcoole.

La fermentazione viscosa, che conosciamo così poco, meriterebbe tanto più d' essere studiata, in quanto che cagiona grandi perdite nella

fabbricazione dell' alcoole. In quel che precede abbiamo veduto, che varie radici, per esempio quelle d' *elianthus tuberosus*, di *beta altissima*, ecc. contengono una sostanza albuminosa, che ha la proprietà di eccitare questa specie di fermentazione.

Liquori fermentati. Prima di descrivere le proprietà dell' alcool puro, tratterò de' liquori fermentati, che preparansi per gli usi della vita, e che son generalmente conosciuti co' nomi di vino, di birra, di sidro, ecc.

Del vino.

Il vino si ottiene nel modo seguente. Si metton le uve in un tino, ove si pigiano; operazione che spesso si esegue da uomini scalzati. Spesso si fa fermentare la massa così ottenuta tale quale, talvolta si priva prima con particolare strettojo dai vinacciuoli e dalle buccie, si versa poi in grandi tini di legno o di fabbrica, coverti oppur no, e posti in una cantina, la cui temperatura è di 20° a 25°. Tosto il mosto incomincia a fermentare, e la fermentazione dura lunga pezza. Allorchè incomincia a diminuire, si riattiva agitando la massa con un bastone; in talune località di Francia si ha l' uso sudicio di far pestare la massa da un uomo nudo che discende nel tino e vi si aggira fino a che la massa sia ben rimossa (1). Con nuova forza ricomincia allora la fermentazione, e quando si arresta di nuovo, il vino si chiarifica, e può mettersi nelle botti. Il vino conservato nelle botti continua a fermentare; al principio produce anche del fermento, ma la maggior parte di questo cade al fondo della botte, ove è ritenuto dal bitartrato potassico che contemporaneamente al fermento si deposita, a misura che cresce la quantità di alcool, atteso che il liquore scioglie tanto meno di questo bitartrato per quanto è più ricco in alcoole. La massa che si è depositata, e che chiamasi *feccia*, è composta di bitartrato potassico misto a tartrato calcico, fermento, apotema di estratto e materie straniere, che sono state trascinate dal vino quando si è posto nelle botti, per esempio fiocini, racemi, ecc. Il bitartrato di potassa qual trovasi nelle botti è conosciuto col nome di *tartaro*: se ne distinguono due specie dette *tartaro rosso* e *tartaro bianco*. Il primo è rossigno e contiene un poco di materia colorante rossa, somministrata dal vino rosso, il secondo è d'un giallo-grigio o d' un giallo-bruniccio sudicio.

Una feccia analizzata da Braconnot era composta di:

Tartrato acido di potassa	60,75
Tartrato di calce	5,25
Tartrato di magnesia	0,40
Fosfato di calce	6,00
Solfato e fosfato di potassa	2,80
Albumina vegetale	20,70
Grasso analogo alla cera	0,50
Grasso molle, verde, clorofilla	1,60
Grani di sabbia e sostanze straniere	2,00
	100,00

(1) Thenard fa notare che qualche fiata è avvenuto che gli uomini incaricati di questa operazione caddero asfissiati pel gas acido carbonico che si svolge.

dippiù, leggiero vestigio di gomma, acido concinico che inverdisce i sali di ferro, e materia colorante rossa delle uve. L' albumina vegetale di questa feccia ha proprietà alquanto modificate. Porzione trovavasi nel medesimo stato dell' albumina coagulata dal calore, ma distinguevasi dall' albumina vegetale ordinaria da che l' acido acetico la precipitava dalla sua soluzione nella potassa, e che un eccesso di quest' acido non la ridiscioglieva. L' acqua di calce la scioglieva ed il calore ne coagulava la soluzione, inseguito di che il coagulo era insolubile nella potassa. Quest' albumina ha qualche analogia col caseo animale, il quale però comportasi in altro modo con la calce, e la sua combinazione con la potassa distinguesi da quella del caseo con questo stesso alcali, perchè non ha la proprietà attaccaticcia di quest' ultima. Braconnot attribuisce le differenze tra quest' albumina e l' albumina vegetale ordinaria alla presenza dell' acido concinico; posson però risultare anche in parte dalla fermentazione.

I vini migliori si mettono in boccie, dopo essere stati spillati da più o meno tempo. Se le boccie sono state bene otturate, i vini vi si conservano lungo tempo, e con gli anni la loro qualità migliora.

Le boccie debbon tenersi coricate affinchè i turacci rimangono umidi, senza di che si disseccano e quindi non otturano bene. Talvolta il vino deposita ancora del tartaro in queste boccie, e spessissimo vi si trovano de' cristalli regolari, sebben piccoli, di bitartrato potassico. S' ignora perchè il vino nelle boccie migliora. Si crede che questo miglioramento consista in un aumento della quantità di alcool, ciò che non può mica ammettersi, atteso che il vino non offre alcuno indizio di sviluppo di gas acido carbonico corrispondente ad una formazione di alcoole. Ciò che v' ha di positivo è che il vino acquista nelle boccie un odor particolare, che i conoscitori trovano aggradevolissimo e che s' indica col nome di *mazzetto*. Questo determina spesso il prezzo del vino, indipendentemente dalla quantità di alcool che contiene. Deesi ad una materia particolare, odorifera o volatile, particolare a talune specie di uva, ma non a tutte; questa materia deesi distinguere da quella che produce l'odor di vino comune a tutte le specie di vini, e che è una sostanza volatile della quale tratteremo in appresso. La qualità del vino conservato in vaso di legno prova un miglioramento che è accompagnato da una diminuzione di volume a cagion della quale diventa necessario di riempire di tempo in tempo lo spazio vòto, per impedire che il vino non muffi o s' inacidisca. Tal miglioramento poggia su la proprietà che ha il legno d' imbeversi internamente d' un liquido meno abbondante di alcool del vino, e quando il legno esternamente si dissecca, il liquido svaporato vien surrogato da quello col quale il legno è a contatto, l' acqua si svapora in proporzione maggiore dell' alcool, la cui quantità aumenta in conseguenza nel vino. Sommering ha scoverto che il vino allo stesso modo migliora, quando dopo averlo posto in vaso di vetro la cui apertura si chiude con un pezzo di vescica di bue umida, si fa stare per varî mesi in un luogo di moderata temperatura. La vescica di bue è una sostanza igrometrica, che si dissecca esternamente, mentre nella parte interna è mantenuta umida dal vapore di acqua contenuto nell' aria che si trova alla superficie del vino; l' acqua si evapora a traverso della vescica in

maggiore proporzione dell' alcool, ed il vino tantoppiù diventa forte. Il miglioramento nelle botti o in vasi di vetro a larga apertura e chiusi con una vescica, avvien più sollecitamente ad un calor di 18° a 25° che al calor ordinario delle cantine; e sotto una vescica il vino guadagna in taluni mesi, quanto nelle botti in varî anni.

Non tutt'i vini migliorano con gli anni. Taluni sebben tenuti in boccie ben chiuse si acidificano; altri diventano mucosi (filanti) e meno piacevoli a beversi. Si crede che ciò dipende da che le uve che li han somministrati, contengono eccesso di albumina, la quale non si è precipitata nella prima fermentazione, o da che quest' albumina trovasi in istato particolare, nocivo alla qualità del vino. Quest' opinione è stata di poi confermata da François il quale ha mostrato che si può ovviare a questo inconvenevole aggiungendo al vino un poco di soluzione di concino, e chiarificandolo con soluzione di colla di pesce. Allorchè il vino è già divenuto filante, per ogni boccia vi si aggiunge prima un 10 a 20 grani d'estratto di noce di galla, che precipita la materia mucillaginosa e quindi un poco di soluzione di colla di pesce. Si ottura la boccia e si capovolge. Dopo alcune settimane il precipitato trovasi depositato sul sughero e tirandolo con precauzione, si può facilmente togliere il precipitato. Si ottura quindi la boccia, ed il vino allora vi si conserva benissimo.

Il colore de' vini dipende da molte circostanze. Il colore de' vini rossi dipende dalle buccie delle uve rosse o azzurre con le quali si fa fermentare il vino, e il cui principio colorante arrossito dall' acido libero del mosto si scioglie a misura che il liquido diventa alcoolico durante la fermentazione. Oltre di questo principio colorante il vino toglie ai fiocini molto concino, al quale il vino rosso deve il suo sapore stitico e la proprietà di cambiare il suo color rosso in nero-bruniccio quando vi si aggiungono de' sali ferrici o acqua ferruginosa. I negozianti di vino imitano spesso il vino rosso, colorando il vino con altre materie coloranti e concianti, per esempio col legno del Brasile, con le bacche di mirtillo, con le bacche di sambuco (quelle del *sambucus nigra* non che del *sambucus ebulus*), con le barbabietole, ed anche con l'azzurro d'indaco solubile, ecc. Varî chimici si sono occupati de' mezzi di scoprire tali sofisticazioni.

Vogel propone di unire il vino che vuolsi saggiare con soluzione d'acetato piombico. Il vino schietto non sofisticato è precipitato in grigio-verdiccio dall' acetato piombico, dovechè nel medesimo caso il vino ch'è colorito dal legno di Brasile, dalle bacche di sambuco o di mirtillo vien precipitato in azzurro d'indaco; il vino colorito dal legno di Fernambuco, dal legno di santalo e dalle barbabietole rosse produce un precipitato rosso. Il vino stesso diventa senza colore, allorchè il colore proviene dal legno di Brasile o dalle bacche di mirtillo, mentre rimane rosso, anche quando si è adoperato un eccesso di sale piombico, se è colorito dalle bacche di sambuco. Vogel ha inoltre trovato che il vino colorito dal legno di Brasile prende un color rosso-bruniccio quando vi si aggiunge della potassa, mentre diventa verde allorchè il colore deriva dalle bacche di mirtillo o di sambuco. Nulladimeno questa reazione non pruova sempre che il vino è adulterato, poichè, secondo Chevallier il vino rosso verace, coll' azion della

potassa acquista una tinta verde, variabile, secondo l'età del vino, dal verde bottiglia al verde-bruniccio. L'acqua di calce produce nel vino rosso verace di buona qualità, un precipitato giallo-bruniccio, mentre precipita in rosso bruno il vino colorito dal legno di Brasile, ed in verde il vino colorito dalle bacche di mirtillo o di sambuco; il vino colorito dalle barbabietole rosse diventa giallo coll'acqua di calce, ma versandovi un acido, il colore rosso riapparisce. Soggiungiamo per altro che queste reazioni non sono sempre certe per quel riguarda il vino rosso naturale, chè il principio rosso di questo può produrre diverse reazioni, a norma dell'età del vino. Così il vino rosso giovine è ordinariamente colorito in azzurro dall'acetato piombico. Nees d'Esembeck ha proposto un metodo per saggiare i vini, ch'egli assicura d'essere il più sicuro. Questo processo consiste in disciogliere prima 1 parte di allume in 11 parti di acqua, ed 1 parte di carbonato potassico (*potassa venale purificata*) in 8 parti di acqua. Si unisce il vino con altrettanto il suo volume della soluzione di allume, la quale rende il suo colore più chiaro. Quindi vi si versa a poco a poco della soluzione alcalina, badando di non precipitare la totalità dell'allumina. L'allumina si precipita allora col principio colorante del vino in istato di lacca, la cui tinta varia secondo la natura della materia colorante, e che prende, con eccesso di potassa, un'altra tinta, che varia anche in ragion del principio colorante combinato coll'allumina. Per eseguir questo saggio fa mestieri fare un'esperienza comparativa col vino rosso naturale, poichè non è possibile far confronti esatti tra colori che non si hanno sott'occhio. Il confronto si fa meglio da 11 a 24 ore dopo la precipitazione. Secondo Nees d'Esembeck il precipitato prodotto dal vino rosso non sofisticato è d'un *grigio-sudicio* volgente chiaramente al rosso, ed il liquore diventa quasi senza colore, a misura che avviene la precipitazione dell'allumina. Adoperando un eccesso di alcali, il precipitato diventa d'un grigio-cinereo ed il colore si discioglie nel liquido, che si colora in bruno. Porzioni dello stesso vino colorate dalle seguenti sostanze han prodotto le reazioni quì appresso. Il vino colorito dai petali del rosalaccio ha dato un precipitato grigio-bruniccio, che passa al grigio-nericcio con un eccesso di alcali; il liquido ha conservato parte del color suo. Il vino colorito dalle bacche di ligustro ha prodotto un precipitato violetto-bruniccio ed un liquido violetto; il precipitato con l'aggiunta di eccesso di alcali è diventato grigio di piombo. Il vino colorito co' petali dell'alcea rosea (*alcea rosea*) ha presentato la medesima reazione. Il vino colorito con le bacche di mirtillo ha prodotto un precipitato grigio-azzurrognolo, il cui colore non è sensibilmente alterato dalla potassa. Il vino colorito dalle bacche di *sambucus ebulus* ha dato un precipitato violetto ed un liquore del medesimo colore; il precipitato è diventato grigio-azzurriccio trattato con la potassa. Il vino colorito dalle ciriegie è precipitato in bel violetto; il vino colorito dal legno di Brasile è stato precipitato in grigio-violacco, e quello colorito dal legno di Fernambuco ha dato un precipitato color rosa. Del resto è indifferente che il vino sia stato colorito prima o dopo la fermentazione, atteso che le reazioni che offrono le materie coloranti non son punto cambiate da questa operazione.

I vini detti bianchi sono, come si conosce, gialli e spesso d'un giallo carico o d'un giallo-bruniccio, debbono il loro colore all' estrattivo che tengono in soluzione. Ordinariamente il vino di color più carico è anche più generoso, e proviene da un mosto più concentrato e più abbondante di estrattivo.

L'*odore* del vino dipende da una sostanza volatile che è sciolta nel vino, ma che è meno volatile dell' alcoole. La descriverò trattando degli eteri. Questa specie di etere è la cagion dell' odore, mercè del quale si conosce se un fiasco vòto ha contenuto del vino, e non deesi confondere coll' odor proprio di taluni vini, e che s' indica col nome di mazzetto.

Il *sapore* del vino in parte dipende dall' alcool, nondimeno i vini di diversa specie hanno comunemente sapori diversi, e ciò dipende dagli altri principi contenuti nel vino. Lo zucchero non iscomposto comunica ai vini un sapor dolce; un principio particolare contenuto nell' uva moscata, resiste alla fermentazione e comunica a questo vino il sapore che lo distingue; l' acido tartrico, il bitartrato potassico e, ne'vini alterati, l' acido acetico, rendono i vini agri (1). In generale i vini provenienti dai paesi del Nord son agri, mentre quelli de' paesi meridionali abbondano più di alcool, sono cioè più forti.

I vini diventano spumosi allorchè si mettono in boccie prima che sia terminata la fermentazione. L'acido carbonico che vi si forma non potendo svolgersi, esce poi con effervescenza nello sturare le boccie e fa così spumeggiare il vino. Tali vini preparansi principalmente in Sciampagna e in Borgogna; e da poco tempo si è incominciato a stabilir delle fabbriche di vini spumosi, che si son chiamati vini di Sciampagna artefatti. Come si deposita sempre un poco di feccia durante la formazione dell' acido carbonico, si procura di tener le boccie capovolte, secondo Thenard, e quando la feccia s' è depositata sul sughero si stura alquanto la boccia per farne uscire la feccia, si ottura di nuovo, e si liga il sughero con lo spago. Il vino rimane allora limpido. Può il vino impregnarsi di acido carbonico allo stesso modo dell' acqua, ed introducendo nel vino ordinario un acino d' uva secca tagliato in due, otturando e ligando con lo spago il sughero, il vino diventa spumoso dopo qualche mese.

La composizione del vino è variabilissima, giudicandone dalle

(1) Anticamente saturavasi talvolta l' acido del vino mettendo nelle botti dei pezzi di piombo; formavasi allora una piccola quantità di acetato piombico, il quale dava al vino un sapor zuccherino. I vini così sofisticati avendo prodotto effetti venefici, si son cercati i mezzi per iscoprire con certezza l' acetato piombico. Si è trovato che il miglior reagente era, come l' ho già riferito, una soluzione di solfuro calcico nell' acido idroclorico o tartrico allungato: questa soluzione precipita il piombo allo stato di solfuro nero, mentre che il ferro che può trovarsi nel vino, rimane sciolto nell' acido idroclorico. Ora questo modo di sofisticazione non si presenta più. Quando il vino incomincia ad inacidire, si fa sparire l' acido facendo passare dell' aria, mercè d' un soffietto, a traverso del vino. L' aria che esce dalla botte è saturata di acido acetico, sensibile all' odorato ed il vino diventa meno acido ma più debole. Allorchè i vini sono naturalmente acidi, perchè contengono molto acido libero, si migliorano poco dopo averli spremuti dall' uva, aggiungendovi del carbonato calcico, che produce un precipitato di tartrato calcico.

differenze che presentano il colore ed il sapor suo. I principi che generalmente rinvengonsi ne' vini, sono: acqua, alcool, la specie di etere che produce l'odore del vino; zucchero non iscomposto, gomma, estrattivo proveniente in parte dalle uve ed in parte che formasi durante la fermentazione a scapito dello zucchero: acido acetico, bitartrato potassico, tartrato calcico, tartrato alluminico potassico (questo sale trovasi specialmente ne' vini di Alemagna), solfato potassico, cloruro sodico: oltre questi corpi trovasi ne' vini rossi, concino e materia colorante rossa, la quale, secondo Robiquet, può ottenersi cristallizzata. La differenza tra le diverse specie di vini dipende dalle proporzioni nelle quali trovansi meschiate le surriferite sostanze, dalle differenze specifiche che presenta l'estrattivo, e da altre cagioni analoghe.

La *quantità di alcool* varia ne' vini in ragion de' paesi e de' climi, o, ne' medesimi paesi, in ragion del terreno, del tempo e del trattamento cui si sottopone l'uva. Ho detto che ne' climi caldi, il vino diventava più forte, perchè il succo di uva conteneva più zucchero e meno acido di quello de' climi freddi; similmente il vino diventa migliore durante le estati calde e secche, che durante le estati fredde ed umide. Il vino diventa più generoso quando si coglie l'uva allorchè si è disseccata su la vite fino al segno di diventare rugosa, o quando si svapora una parte del succo di uva e che si meschia in istato il più concentrato col mosto non evaporato (*vino secco*), o quando si stende l'uva su la paglia fino a che si aggrinza col disseccamento (*vino di paglia*), ovvero quando si aggiunge al mosto che fermenta dello zucchero di uva, dello zucchero di canna o dello sciroppo bruno.

Varî chimici si sono occupati a determinare la quantità di alcool ne' vini, ammettendo che i vini della stessa specie contengono all'incirca la stessa quantità di questo corpo. Lo specchietto seguente, fatto dietro le sperienze di Brandes, indica le quantità di alcool assoluto in volume, contenute in 100 parti di vino.

Vino di Porto (1)	19,82 a 24,95
Madera	18,00 a 22,61
Constanza	18,29
Lacryma-Christi	18,24
Xerea	17,00 a 18,37
Lisbona	17,45
Madera rosso	17,04
Madera del Capo	16,77
Moscato del Capo	17,00
Calcavello	16,76
Romitaggio bianco	16,14
Malaga	15,98

(1) Ginjal, che ha esaminata la quantità di alcool ne' migliori vini portoghesi, pretende che veruno di questi vini contiene più di 13,6 volume per 100 di alcool di 0,825 di densità, che corrisponde a 12, 3/4 per 100 di alcool anidro. Secondo lui i risultamenti ottenuti dai chimici inglesi dipendono in parte da che i negozianti di vino avevano aggiunto dell'alcool ai loro vini, in parte da che i chimici han valutato in più la quantità di alcool del prodotto della distillazione de' vini.

Rossiglione		15,96
Siracusa		14,15
Bordò rosso	12,00 a	15,11
Tinto		12,32
Borgogna	11,00 a	12,32
Grave		11,84
Sciampagna bianco		11,84
Côte-rôtie		11,36
Vino del Reno	8,00 a	13,31
Frontignano		11,84
Sciampagna rosso		10,65
Tokay		10,46

Julia-Fontenelle ha fatto un confronto tra varî vini francesi. Come Brandes ha egli valutato l' alcool in centesimi del volume del liquido, ma il suo alcool non ha che 19 gradi, val dire non contiene se non 49,10 per 100 di alcool anidro. Citerò soltanto taluni de' risultamenti ottenuti da questo chimico:

Rivesaltes	21,80
Lapalme	20,93
Lunel	18,10
Carcasonne	17,22
Frontignano	16,90
Borgogna	14,75
Bordò	14,73
Sciampagna	12,20

Da ciò si scorge che Fontenelle ha trovato meno alcool ne' vini che Brandes, il che certissimamente dipende dal metodo che hanno usato l' uno e l' altro, per determinare la quantità di questa sostanza. Il miglior mezzo per giungere ad un risultamento esatto è di paragonare il volume dell' alcool distillato con quello di tutto il liquido, e di determinare coll' alcoometro la quantità di alcool contenuta nel prodotto della distillazione. Recentemente Tabariè a tale oggetto ha inventato un ordigno al quale ha dato il nome di *enometro*, il quale poggia su le basi seguenti. Se dopo aver determinato il peso specifico d' un liquido spiritoso, che non deve contenere affatto acido carbonico, si fa bollire fino a che tutto l' alcool siasi volatilizzato, e si porta quindi al volume primitivo aggiungendovi dell' acqua e si determina di nuovo la sua densità, la differenza fa veder quanto bisogna sottrarre dal numero 100 per aver il peso specifico d' un liquido della medesima forza, che non sarebbe composto che di alcool e di acqua pura; caso nel quale la quantità di alcool che contiene può esser facilmente trovata, secondo la densità, mercè le tavole che daremo in prosieguo.

Fabbroni ha tentato di dimostrare che il vino non conteneva punto alcool bello e formato e si appoggiava sul fatto, che si può da una mescolanza di acqua e di alcool separare piccolissima quantità di quest' ultimo con sufficiente quantità di carbonato potassico secco,

mentre quest' esperienza non riesce col vino. Fabbroni ammise dunque che l' alcool non producevasi se non nella distillazione del vino. Ma Brandes ha mostrato che se si precipita prima il principio colorante del vino col sotto-acetato piombico, è quindi facile di separarne l' alcool mercè la potassa; e Gay-Lussac ha riconosciuto che si giunge al medesimo risultamento agitando il vino coll'ossido di piombo porfirizzato, prima di aggiungervi la potassa; e che distillando il vino nel vòto al calor dell' ambiente, in apparato il cui recipiente sia fortemente raffreddato, si può anche ottenere dell' alcoole.

Noi conosciamo tutte le parti constitutive del vino, tranne la specie d' etere che contiene, e l' acido particolare che in quest' etere si trova e che passo a descrivere.

Acido enantico (da οινον vino, e ανθος fiore). Quest' acido è stato scoverto da Liebig e Pelouze. Si rinviene nel vino nel quale forma coll' etere ordinario la specie particolare di etere che, come l' ho già accennato produce l' odore del vino. Ne' paesi da vigne ottiensi questa specie di etere in forma di un olio di cattivo odore, distillando la mescolanza di vino e di feccia che rimane dopo la decantazione del vino chiarificato e che non può trarsene profitto se non distillandolo per ricavarne l'alcoole. Allorchè si rettifica l'alcool e che la maggior parte è passata, distilla un' acqua che quest' olio rende latticinosa; e su la quale l' olio galleggia, di maniera che si può raccogliere. Facendo bollire per qualche tempo con la potassa caustica questo liquido oleaceo, ch' è una combinazione di acido enantico con etere, e saturando quindi l' alcali coll' acido solforico o coll' acido idroclorico, l' acido enantico si separa, ed in forma di olio si reca alla superficie del liquido. Raccolto e varie volte lavato con acqua calda, per separarne il liquido acido, si fa seccare o nel vòto sull' acido solforico, o mettendovi de' pezzi di cloruro di calcio fuso, che non ne rimane disciolto. L' acido così preparato ha consistenza di olio, è senza colore, senza odore ed insipido. A + 13°, 2 incomincia a cristallizzare, diventa opaco, bianco e butirraceo. Al di sopra di questa temperatura è liquido chiaro come l' acqua, arrossisce la carta di tornasole, è insolubile nell' acqua, ma facilmente solubile nell' alcool e nell' etere. Distillato somministra prima dell' acqua, poi una mescolanza di acqua e di acido enantico e, giunta che è la temperatura a 260°, rimane una porzione di acido enantico anidro, l' acqua del quale è passata coll' altra porzione dell' acido enantico adoperato. Quest' acido è solido al calor dell' ambiente e non si fonde che a 31°. Bolle e distilla a 260°; durante la distillazione, il suo punto di ebollizione s' innalza insensibilmente sino ad un punto compreso tra + 293° e 295. A questa temperatura si altera alquanto e si colorisce. Secondo l' analisi di Liebig e di Pelouze l' acido non distillato ed idrato è composto di:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	69,28	14	69,22
Idrogeno	11,56	28	11,39
Ossigeno	19,85	3	19,39

L'acido anidro è composto di:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	75,01	14	74,71
Idrogeno	12,18	26	11,33
Ossigeno	13,81	2	13,96

Il suo peso atomistico è 1432,35; la sua capacità di saturazione $=6,98$ o la metà del suo quantitativo d'ossigeno. La sua composizione teoretica potrebbe forse rappresentarsi con $2\,C^7 H^{13} + 2\,O = {}^{14}_{26}\ddot{O}e$, e quella dall'acido idrato con $\dot{\bar{H}}_2 + {}^{14}_{26}\ddot{O}e$. Trattando dell'etere mi si offrirà l'opportunità di discutere la maniera con cui sono unite tra loro le parti constitutive di quest'acido.

S' ignora se quest'acido trovasi libero nelle uve. Vi si trova in così scarsa mole, che probabilmente sarà impossibile di risolvere tal quistione. Potrebbesi ammettere che vi si trova libero, e che cambiasi in etere durante la fermentazione; ma risulta dalle ricerche fatte da Mulder su l'olio di cattivo odore contenuto nell'acquavite di grano, che quest'olio contiene molto acido enantico, che si può estrarre con un alcali, e che è la cagione del color verde che l'olio acquista, perchè l'acido enantico scioglie l'ossido di rame dell'ordigno refrigerante e che il sale formatosi si combina coll'olio. Secondo le sperienze di Mulder, quest'olio è mescolanza d'un olio volatile particolare con una quantità considerevole di etere enantico. Allorchè si distilla l'olio di cattivo odore con una soluzione d'idrato di potassa alquanto concentrata, l'olio di cattivo odore passa co' vapori di acqua e di alcool, in seguito di che si ritrae molto acido enantico dal liquore alcalino che rimane. Mulder ha trovato che l'olio di cattivo odore trattato a varie riprese con la potassa per privarlo dell'acido enantico era composto di $C^{24} H^{54} O$. Queste osservazioni rendon probabile che invece di appartenere alle uve, l'acido enantico è forse un prodotto della fermentazione, e che l'olio volatile, che non si contiene nell'olio di cattivo odore del vino, proviene dalla segala adoperata per la fabbricazione dell'acquavite.

L'acido enantico forma taluni sali con le basi, dalle quali scaccia l'acido carbonico con facilità. Ciò che distingue questi sali è che il loro acido, separato da altri acidi, si porta in forma di gocce alla superficie del liquore, ch'è senza odore ed insipido, ed ha la consistenza del butirro a $+13°$.

Per preparare i sali a base di alcali, bisogna trattare l'acido con eccesso di carbonato di potassa, ed estrarne dalla massa l'enantato alcalino coll'alcoole. Quest'acido forma combinazioni a varî gradi di saturazione ed ha tale tendenza a formar sali acidi a varî gradi, che quando si precipitano i sali metallici coll'enantato di potassa neutro, produconsi sempre precipitati contenenti più d'un sale acido, e che due diverse esperienze danno di rado o non mai precipitati composti nella stessa guisa. Forma de' bi, tri, quadri, ed anche de' quintienantati. I sali neutri a base di alcali reagiscono a modo degli alcali, ma

quelli che contengono un eccesso di acido non ispiegano azione sul tornasole. I sali sono in generale solubili nell'alcoole.

Bi-enantato di potassa, $\dot{K}\,{}^{14}_{26}\ddot{O}e^{2}$. Cristallizza in aghi sottili, che disseccati han lucentezza setacea. Questi cristalli si ottengono agitando una soluzione calda d'idrato di potassa coll'acido enantico fino a che il liquore non reagisce più come gli alcali, decantando il liquore e facendolo raffreddare. Dopo la cristallizzazione del bisale il liquido contiene il sale neutro e reagisce a modo degli alcali. Il sale neutro non è stato studiato allo stato secco. Il sale *sodico* forma una gelatina trasparente, quando si deposita da una soluzione nell'alcool, saturata a caldo. Il sale *piombico* ottiensi agitando una soluzione di acetato piombico coll'acido enantico. Precipitasi allora un sale acido in fiocchi bianchi, insolubili in acqua, ma fusibile in questo liquido mercè il calore. È solubile nell'alcool, e cristallizza da una soluzione fatta a caldo. L'enantato di soda precipita da una soluzione di acetato di piombo un sale acido, formato da 2 atomi di base e 3 atomi di acido.

Il sale *rameico* neutro forma un precipitato verde, allorchè si unisce l'enantato di soda coll'acetato di rame. Se si agita una soluzione di quest'ultimo sale coll'acido enantico, formasi al contrario un sale acido, che non si scioglie ma diventa liquido nell'acqua calda. È solubile nell'alcool, e da questo liquido cristallizza. Allorchè si polverizza il sale fuso nell'acqua calda e, raffreddato, si fa bollire la polvere coll'alcool, questo scioglie un sale, che è composto di 2 atomi di base e di 3 atomi di acido, e che si deposita col raffreddamento. Ciò che rimane non disciolto è un sale basico. Non si è determinato fino a qual grado può addiventare basico, quando si fa bollire varie volte coll'alcoole.

Il sale *argentico*, ottenuto per doppia scomposizione con sali neutri è un precipitato fioccoso ed è composto di 2 atomi di base e 3 atomi di acido.

Varie frutta analoghe all'uva producono una specie di vino, quando si tratta come si conviene il loro succo. Ma come questo non contiene mai zucchero abbastanza per produrre un vino sufficientemente spiritoso vi si aggiunge per boccia fino una libbra di zucchero di canna, e si fa fermentare il tutto. Se la fermentazione non avviene compiutamente a scapito del fermento naturale della pianta, si aggiunge al liquore quando ha un sapor zuccherino, sebben la fermentazione sia terminata, una piccola quantità di lievito di birra. Allorchè terminata è la fermentazione, si mette il vino in vasi di legno, che debbono esserne ripieni; e dopo 3 a 6 mesi si mette in boccie. In tal guisa può aversi del vino forte ed abbondante di alcoole. Ma queste specie di vini sono meno aggradevoli, poichè le frutta che le somministrano, ordinariamente contengono molto acido libero, e quando se ne beve una data quantità, esercitano un'azione nociva su lo stomaco. Il ribes nero (*ribes nigrum*) e le frutta del prugno a grappoli neri (*prunus padus*) somministrano i migliori vini di questa specie. Brandes ha trovato che il vino di ribes nero, preparato in Inghilterra, conteneva 19 ed il vino di ribes verde 11 per 100 di alcool anidro. Si prepara anche del vino con lo

zucchero di amido, sciogliendo questo zucchero nell' acqua e facendolo lentamente fermentare, aggiungendovi un poco di fermento. Il liquido spiritoso così ottenuto ha sapore analogo a quello del vino di Madera; ed in generale si possono avere vini di questa specie di differenti sapori, coll' aggiunta di diverse sostanze. Io son persuaso che col tempo la fabbricazione artifiziale del vino diverrà generale ne' paesi il suolo ed il clima de' quali non son favorevoli alla coltivazione della vite.

Della birra.

Le diverse specie di birra sono infusi di malto, misti ad estratto di luppolo. L' uso della birra è più diffuso di quello del vino, specialmente ne' paesi ne' quali non può coltivarsi la vite.

Si è veduto di sopra che il malto non è altro che l' orzo germinato, che dopo sbucciati i germi è stato disseccato. Durante la germinazione l' amido si trasforma, per l' influenza del glutine, prima in gomma di amido, poi in zucchero. Nell' atto in cui si spegne la vita nel seme, questo contiene dell' amido non alterato, della gomma formata a scapito dell' amido, e dello zucchero di amido. Questi due ultimi corpi si sciolgono simultaneamente ad una data quantità di glutine e di albumina vegetale nell' acqua con cui si tratta il malto.

L' infuso di malto ha il nome di *mosto di birra*. Preparasi più o men concentrato secondo il bisogno. S' incomincia col versar dell' acqua tiepida sul malto grossolanamente pestato, poi vi si aggiunge dell' acqua vie via più calda, di modo che il tutto in fine acquisti una temperie di 75° ad 80°. In tale frattempo si agita di tratto in tratto la massa, ed infine si fa riposare per qualche ora. Il trasmutamento dell' amido in gomma ed in zucchero continua sempre ad avvenire, ed il sapor zuccherino del liquore aumenta sensibilmente. Si cava la porzione disciolta, e si fa bollire il liquore, operazione durante la quale una gran quantità di gomma d' amido si trasmuta in zucchero. I liquidi che contengono gomma d' amido, avendo molta tendenza a diventare acidi, all' infuso di malto prima di farlo bollire si aggiunge una data quantità di luppolo, che si oppone alla fermentazione acida e comunica al mosto di birra un sapore amaro aromatico. Quando si opera in grande, il liquido concentrato coll' ebollizione deesi rapidamente raffreddare fino a circa 22°, ed a questo grado vi si aggiunge del fermento; se il raffreddamento s' eseguisse con lentezza, il liquido diverrebbe sensibilmente acido. Giunto a questa temperatura vi si aggiunge del lievito e si procura di mantenerlo allo stesso grado di calore. Quando la fermentazione è quasi terminata, si mette la birra nelle botti, ove si chiarifica, nel mentre si compie la fermentazione; se si mette in boccie poco tempo prima che la fermentazione sia intieramente terminata, e si otturano; la birra diventa spumosa più aggradevole a beversi e più rinfrescativa.

Quando il liquor fermentato è concentratissimo chiamasi *doppia birra*; in questo stato contiene da 5 ad 8 per 100 di alcool anidro. La birra più allungata si prepara immediatamente in istato di diluzione conveniente; ovvero si ottiene allungando la birra forte coll' acqua,

che si è fatta raffreddare, dopo averla riscaldata fino al bollimento. Questa birra debole contiene da 2 a 4 per 100 di alcoole.

Il *porter* che si fabbrica in gran quantità, spezialmente in Inghilterra, è una specie di birra in cui si fa entrare il luppolo di miglior qualità ed, oltre il malto ordinario, una certa quantità di malto disseccato ad un calor così elevato che ha pigliato un sapor di bruciato, senza per altro esser bruno internamente. Il porter forte e spumoso che gl' inglesi chiamano *brownstont*, secondo Brandes, contiene 6 1/3 per 100 di alcool anidro, mentre il porter debole che chiamano *table-beer* non ne contiene se non 3,89 per 100 (1).

Ure pretende, probabilmente a torto, che il porter fatto in Inghilterra, per ispacciarlo all'estero, è falsificato con le parti constitutive dell' oppio, e si è conghietturato in Francia che le grandi masse di stricnina richieste dagl' inglesi col nome di morfina sono adoperate per dare un sapore amaro al porter, e permettono di economizzare una gran parte di luppolo, che è caro. Del resto la quantità di stricnina sarebbe così piccola che non comunicherebbe al porter veruna altra proprietà, tranne di renderlo amaro.

Le bevande preparate col malto e col luppolo contengono, oltre l' acqua e l' alcool, della luppolina (*ved.* più sopra), della gomma di amido, zucchero, glutine, estrattivo bruno, fosfati calcico e magnesico, sciolti negl' acidi fosforico ed acetico. Quando si aggiunge dell' ammoniaca alla birra forte od al porter; questi sali terrosi formano precipitati abbondanti. Dopo l' evaporazione, queste bevande ordinariamente rimangono uno sciroppo, o massa estrattiforme, bruna e viscosa, la cui proporzione è grandissima, per il che la birra si considera come nutritiva.

Si son fatte varie analisi della birra, per determinare la sua composizione sopra 100 parti, ma questa composizione dee naturalmente variare secondo le diverse ricette che seguonsi per prepararla. Il peso specifico è anche inuguale e varia tra 1,03 ad 1,07. Non pruova nulla rispetto al quantitativo di alcool, giacchè il peso specifico e la quantità di alcool crescono con la quantità del malto che adoperasi; dippiù, se si è aggiunto poco malto e la saccarificazione o la fermentazione non è stata compiuta, un gran peso specifico può accompagnare una scarsa dose di alcoole. La *bourton ale* inglese la più forte può contenere 8 per 100 di alcool in volume. Una buona birra doppia in generale contiene 3,5 a 4,5 per 100 del suo volume di alcool anidro, ed una birra debole ne contiene tra 1,5 e 2,5 per 100. La massa del residuo che ottiensi svaporando la birra varia tra 4 ed 8 per 100. Un residuo minore di 4 per 100 indica che si è adoperato pochissimo malto, ciò che non si permette di fare per le birre preparate col malto e destinate al commercio. Wackenroder ha tro-

(1) In Russia adoperasi una bevanda, chiamata *quaas* che ivi preparasi impastando coll' acqua 9 parti di farina di segala, 1 parte di malto di segala non disseccato, e lasciando tale pasta per alcuni giorni in luogo caldo, per esempio in un forno da pane che si raffredda. Ottiensi così una massa zuccherina, che serve a preparare del mosto di birra, che si mette nelle botti ed al quale si fa soffrire una fermentazione lenta, o, come dicesi, fredda, aggiungendovi del fermento. Quando la fermentazione è terminata il liquore è buono a beversi.

vato dell' albumina vegetale in tutte le birre di malto. Quest' albumina vegetale coagulavasi durante l' ebollizione e ve n' era da 1/4 a 3/4 per 100 del peso della birra. Bruciando il residuo della birra svaporata, ottiensi una cenere, la cui porzion solubile è principalmente fosfato acido di calce, misto a poco solfato e carbonato di potassa e di cloruro di potassio. La porzione insolubile è fosfato di calce, o magnesia ed un poco di silice.

In questi ultimi tempi si è incominciato a far la birra con mele, amido, sciroppo bruno ossia quello dello zucchero di canna, sciogliendo queste sostanze nell' acqua, facendole bollire con luppolo ed abbandonandole alla fermentazione. Spesso queste sorte di birra sono più aggradevoli e rinfrescative delle birra di malto, e gl' individui di stomaco debole le tollerano meglio. Il peso specifico di questa birra è debolissimo, e quando si svaporano, non rimangono per residuo che estratto di luppolo ed un poco di zucchero non distrutto. Inoltre, conservansi meglio, e non passano così facilmente alla fermentazione acida.

Fuchs ha proposto un metodo di assaggio per la birra, che, secondo lui, si esegue facilmente e con prontezza. Egli prescrive di prendere una quantità pesata di birra, distillarla fino tutto l' alcool e tutto l' acido carbonico siensi espulsi. Si pesi il residuo; si prende allora una minore quantità di birra, si pesa e si mescola in una provetta graduata con sal comune pesato e puro. La quantità di quest' ultimo dee esser maggiore di quella del liquido ed occupare varie divisioni della provetta. Si agita la mescolanza fino il volume del sale cessa di diminuire. Conoscendo il peso del sale adoperato il suo volume primitivo ed il suo volume attuale, si può calcolare il peso del sale non disciolto, non che quello del sale disciolto nel liquido; contiene 36 volte altrettanto di acqua in peso, che di sale disciolto. Sottraendo questo peso di acqua dal peso del liquido zuccherino nella provetta di vetro, si ha il peso della materia estrattiva che vi era disciolta. Dopo l'eliminazione dell' acido carbonico, si calcola la quantità di alcool del prodotto distillato, mercè del peso specifico e d' una tavola che riferiremo più innanzi. Malgrado tutta la stima che ho per l' inventore di questo metodo di saggio, mi permetterò di osservare che non v' ha metodo più facile nè più speditivo per determinare la quantità delle materie estrattive, di quello di pesare una certa quantità di birra in una coppa pesata, di svaporarla a bagno-maria fino a che il residuo non diminuisce più di peso, e di determinare allora con la bilancia la quantità di quest' ultimo.

Sidro ed idromele.

Il sidro è un liquor fermentato che generalmente serve di bevanda al popolo nel nord della Francia, ed in talune contrade di Alemagna. Il sidro preparasi con mele mature, che spesso sono d' inferior qualità. Dopo di avere acciaccate le mele, si spremono, e si riceve il succo in grandi tini, dai quali si passa nelle botti situate nelle cantine. Il succo di mele abbandonato a sè stesso fermenta; ma spesso la fermentazione non incomincia che al mese di marzo. Tal-

volta si mette il sidro in boccie prima che sia terminata la fermentazione; in questo caso diventa spumoso. — Ordinariamente si versa sul residuo spremuto una certa quantità d'acqua calda, e si spreme di nuovo; in tal modo si ottiene un sidro d'inferior qualità.

Le pere trattate in modo analogo danno un liquido conosciuto col nome di *poiré*, al quale i semi comunicano ordinariamente un sapore meno aggradevole.

L'idromele, che serviva di vino agli antichi scandinavi, preparasi come segue. Si scioglie 1 parte di mele in 2 2/3 parti di acqua bollente; alla soluzione aggiungonsi diverse sostanze aromatiche, per esempio, chiodi di garofano, macis, ecc. e del malto; poi si fa fermentare introducendovi un pezzo di pane abbrustolito, prima bagnato nel lievito di birra. Il *meth* scadinavo non conteneva però veruna delle sostanze aromatiche testè citate; chè si preparava facendo fermentare un infuso di *primula veris* mescolato con mele.

Dell' acquavite.

Varì liquori fermentati si preparano coll' unico scopo d' estrarne l' alcoole. In questo caso non si ha riguardo alla presenza di corpi che possono rendere la massa fermentata impropria a servir per bevanda. Di questo numero sono le mescolanze che si fan fermentare per ottenerne l'acquavite di grano.

L' acquavite preparasi e co' cereali e con le patate, ed ora generalmente si adoperano queste ultime per la fabbricazione dell' acquavite.

Acquavite di grano. — Può prepararsi co' cereali ordinarî. Il frumento ne somministra più, meno l'avena. La segala e l'orzo si adoperano più generalmente, e spesso mescolati; talvolta si fa una mescolanza di segala, d'orzo e di avena. A 7 parti di grano mescolato si aggiunge una parte di malto di orzo. Si polverizza la mischianza in modo da ridurla in polvere grossolana, che dicesi *grano triturato*. La mischianza non deesi ridurre in farina, poichè all' aggiungervi l' acqua formerebbe de' grumi. Il grano triturato si sottopone a talune operazioni, ciascuna delle quali ha un certo scopo, e riduconsi in generale alle seguenti: a) si riduce la mischianza in pasta, bagnandola uniformemente ed intieramente. A tale oggetto si versa in un tino, prima dell' acqua fredda, poi dell' acqua calda (1) in guisa che la temperatura delle acqua mescolata sia di circa 38°. Si mette il grano triturato in quest' acqua, il cui volume può essere uguale od alquanto minore di quello del grano. La massa deesi costantemente e fortemente rimuovere, finchè il tutto sia allo stato di pasta alquanto

(1) Dubrunfaut assicura che in Olanda ottiensi circa 1/3 più di acquavite che in altri paesi, perchè adoperasi per far questa pasta un' acqua di fonte molto calcare, invece di servirsi di acqua di lago o di fiume. Se ciò fosse esatto nè abbisognasse di esser comprovato con esperienze fatte con questa mira, basterebbe per produrre lo stesso effetto, gettare un pugno di carbonato calcico in polvere sottile nella mescolanza de' cereali. In questo caso la calce saturerebbe l' acido acetico che formasi durante la fermentazione e che determina una fermentazione acida consecutiva.

solida. I grumi che potrebbonsi formare debbono con diligenza stemperarsi, il che si fa meglio quando la massa non è troppo molle; le porzioni di materia che non venissero bene stemperate non fermenterebbono, e per conseguenza perderebbonsi. b) Quando la massa è uniformemente umettata, a poco a poco vi si aggiunge, continuamente agitandola, una quantità di acqua bollente che varia secondo il volume dell' apparato distillatorio. Si porta la massa alla temperatura di 60°, e dopo averla ben mescolata, si fa riposare per una mezz' ora. Durante questa operazione l' amido si converte in zucchero per influenza del glutine, ed ottiensi una quantità di alcool tanto maggiore per quanto il cambiamento in zucchero è più compiuto. Dopo di aver fatto riposare la massa, si agita di nuovo, e si ripete questo trattamento varie volte. Non v' ha regola fissa per l' epoca in cui conviene terminare quest' operazione, ma per esperienza si sa che se dura lungamente, la massa incomincia a sperimentare la fermentazione acida, in guisa che si perde per questo lato ciò che si è creduto guadagnare dall' altro. c) Allorchè la massa è divenuta zuccherina per quanto è possibile, si raffredda per evitare che non si acidifichi. Per eseguire questo raffreddamento si aggiunge alla massa dell' acqua fredda, il che si fa ordinariamente dopo tre o quattro ore, o quando la temperatura della massa è discesa a 40°. Quando la temperatura del liquido si è ridotta a 25° o 22° si procede all' operazione seguente: d) aggiunta di lievito. È importante di adoperarlo in quantità e qualità convenienti. In generale si prendono per 100 chilogrammi di grano triturato 7 ad 8 litri di buon lievito. Aggiunto che si è il lievito, si agita il liquore per un quarto d' ora, si copre il tino con coperchio che chiuda bene, per impedire all' aria esterna d' introdurvisi, senza però opporsi all' uscita del gas acido carbonico che si va producendo. Diventa spesso necessario di lutare le giunture del coperchio con argilla. Se l' aria può penetrare fino alla massa che fermenta, questa n' assorbe l' ossigeno ed una porzione dell' alcool formato soffre la fermentazione acida. La fermentazione ordinariamente si termina dopo 48 ore. Nondimeno questo tempo può variare in ragion delle temperatura dell' aria ambiente, ed in ragion della natura de' materiali adoperati. Ordinariamente si ammette che la fermentazione giunge al suo massimo grado nello spazio di 36 ore, e che diminuisce e si arresta finalmente nelle 12 ore seguenti. e) Terminata la fermentazione si procede all' ultima operazione, quale è la distillazione o la separazione dell' alcoole.

Aquavite di patate. Si fan prima cuocere le patate, ciò che ordinariamente si fa col vapor di acqua a 100°. Poi si triturano facendole passare tra due cilindri, durante quale operazione una porzion della massa delle patate si rappiglia spesso in grumi, che sfuggono poi alla fermentazione. Siemens che si è molto occupato della fabbricazione di questa specie d' acquavite, crede aver riconosciuto che se si fan raffreddare le patate cotte, diventano meno facili a triturarsi. Per prevenire il raffreddamento egli tritura le patate ne' vasi ne' quali furono cotte, col vapore. Il meccanismo del suo ordigno consiste in una croce orizzontale di ferro, il cui lato superiore è guernito di coltellini di 1 pollice 1/2 di lunghezza, situati a piccoli intervalli. La croce

è mossa da una vite che simultaneamente le imprime un moto orizzontale e la fa andare da sotto in sopra. In tal modo le patate vengon tagliate in piccoli pezzi. Ma il punto più essenziale di questa operazione è, che Siemens aggiunge a ciascuna botte di patate (la botte svedese equivale a 165 litri) una dissoluzione di 1/4 di libbra (107 grammi) di potassa calcinata, renduta caustica con 1 libbra ed 1/4 di calce viva, e filtrata. L' amido delle patate non si risolve in salda con la sola azione dell' acqua bollente, perchè è avviluppato da albumina vegetale coagulata. Quest' aggregazione distruggesi dalla potassa che scioglie l' albumina vegetale; l' amido divenuto libero si scioglie allora nel liquido. Ottiensi così una poltiglia semi-liquida, mucillaginosa, che si raffredda inseguito con la neve, o versandola in vaso di rame circondato d' acqua fredda; senza di che essa soffre la fermentazione acida, che fa poi rapidi progressi. Questa dissoluzione sola non passa alla fermentazione alcoolica: vi si aggiunge una mescolanza, contenente circa 1/7 fino ad 1/5 del peso delle patate di malto d' orzo triturato nell' acqua calda, al quale si lascia soffrire la saccarificazione (v. il tomo precedente). Si raffredda poi il tutto fino a 25°, o aggiungendovi dell' acqua, o mettendovi de' pezzi di neve; vi s' introduce quindi il fermento e si agita bene il tutto. Questa mescolanza fermenta benissimo, e somministra gran quantità di buon fermento: è probabile che l' albumina vegetale delle patate, che viene isolata durante la saturazione della potassa coll' acido carbonico, favorisce considerevolmente la fermentazione. Il tino da fermentazione dee similmente esser chiuso. Il vantaggio del processo di Siemens consiste in questo, che l' alcali scioglie, oltre l' albumina vegetale, la fibra amilacea, in guisa che, tranne l' involucro, tutte le parti della patata passano nella poltiglia. Il glutine del malto, che è nella composizione della mischianza del grano, è quello che determina la saccarificazione dell' amido di patate. L' acquavite si distilla, appena ch' è terminata la fermentazione.

La *distillazione* delle due specie di acquavite ottenute, come abbiam testè riferito, si fa della stessa maniera, ed ha per oggetto la separazione dell'alcool che si è prodotto. Il liquore contiene in mescolanza non solo del fermento formatosi durante la fermentazione, ma anche altri corpi insolubili provenienti dal grano; queste materie aderiscono facilmente al fondo del vaso distillatorio, si alterano coll' azione del fuoco, ed allora comunicano all' alcool un odore empireumatico. Per prevenire questo inconveniente, fa mestieri agitare il liquore fino entra in bollimento, epoca in cui le bolle di gas che s' innalzano mantengono il liquore in moto. Allorchè adoperasi un ordigno distillatorio ordinario, non si mette il capitello se non quando il liquore incomincia a bollire, e si bada d' agitarlo con un bastone. In tal guisa però si perde molto alcoole. Si è dunque immaginato d' introdurre nell' ordigno un *agitatore*, che passa pel centro del capitello, e termina in forma di croce nel fondo della caldaia; con questa disposizione previensi l' alterazione delle materie solide, anche mettendo il capitello al principio dell' operazione, se si trascura di prender questa precauzione una porzione di queste materie rimane attaccata al fondo della cucurbita, soffre una specie di distillazione secca, si abbruna col-

l' azione del fuoco e produce un olio pirogenato che distilla in parte coll' alcool e gli dà odore e sapor di bruciato. Il prodotto della distillazione che si ottiene in questo caso chiamasi acquavite bruciata.

La maniera di distillare può variar molto. Però riducesi sempre ad uno de' due metodi seguenti. Uno consiste in distillare il liquore fermentato in maniera da ottenere un liquido alcoolico debole, il quale sottoposto ad una seconda distillazione, somministra un liquore più forte, che è l'acquavite propriamente detta. L' altro metodo somministra fin dalla prima distillazione un prodotto più forte, che si allunga coll' acqua per ridurlo ad acquavite.

Il primo metodo è il più comune. Il prodotto della prima distillazione chiamasi acquavite debole. Il suo peso specifico è di 0,991 a 0,977, e contiene da 5 a 17 per 100 il suo volume di alcool anidro, secondo che la mescolanza di grano era stata stemperata in maggiore o minor quantità di acqua. Oltre l' alcool, questo prodotto contiene comunemente un poco di acido acetico e di olio (*V.* il tomo precedente). Si ridistilla, e in questo caso il liquore più ricco in alcool passa nel recipiente. Le prime porzioni del liquido distillato son fortissime; diventa quindi il prodotto di mano in mano meno abbondante di alcool, mentre la proporzione d' olio aumenta; di maniera che continuando la distillazione non si ottiene in fine che una mischianza latticinosa d' olio e d' acqua. È però preferibile di non ispinger troppo oltre la distillazione, e di adoperare il liquido che rimane nella cucurbita ad una consecutiva fermentazione, invece di acqua, per raffreddare la mescolanza di grano. Si ammette, come termine medio, che 8 chilogrammi 1/2 di mescolanza di grano somministrano 4 litri d' acquavite a 49, 5 per 100 di alcool (vale a dire 2 litri di alcool anidro), e si son fino ottenuti fino a 5 litri 1/3. Rispetto alle patate si calcola che una botte di 165 litri somministra 24 litri di alcool a 49, 5 per 100, cioè circa 12 litri di alcool anidro.

Il liquido che rimane nella cucurbita, dopo la prima distillazione, consiste in una soluzione d' estrattivo, di glutine, d' albumina e di amido non iscomposto nell' acqua acidolata dall' acido acetico; giacchè la formazione di quest' ultimo non può mai evitarsi totalmente. Questa dissoluzione è mista ad involucri de' grani de' cereali ed a porzioni non disciolte di albumina e di glutine. Questa massa serve di nutrimento ai bestiami, i quali però perdon talvolta i denti per l' azione dell' acido acetico contenuto in questa bevanda. — Il liquido che rimane nella cucurbita dopo la seconda distillazione contiene olio, acido acetico e piccola quantità di alcoole.

L' altro modo di distillare col quale ottiensi fin dalla prima volta un alcool meno acquoso, poggia sopra due condizioni. 1) Si condensano i vapori che si svolgono durante il bollimento di porzione del liquor fermentato, conducendoli in altra parte di questo stesso liquore, sotto il quale non si fa fuoco. 2) Si condensano per quanto è possibile, a calore poco elevato, i vapori formati a questa temperatura, e si fa giungere la porzione che conserva lo stato di vapore, in un refrigerante circondato di acqua fredda, nel quale si condensa in spirito di vino. L' ordigno che considero come più atto a quest' opera-

zione è quello inventato da Pistorius. È composto essenzialmente di due lambicchi, d'un ordigno per riscaldare il liquido fermentato e di due refrigeranti. Uno de' due lambicchi è posto sull'altro; i vapori che se ne svolgono giungono nel secondo lambicco, vi si condensano e lo riscaldano. L'alcool de' due lambicchi si riunisce nel secondo, il quale contiene allora un liquore molto più abbondante di alcoole. Ma i vapori che vi si condensano innalzan la temperatura di questo liquore a segno che svolgesi una mescolanza di vapori di alcool e di acqua, nella quale la proporzione di alcool è molto maggiore che nella mescolanza de' vapori proveniente dal primo lambicco. Per assicurarsi se il lambicco esposto all'azione del fuoco ha abbandonato tutto l'alcool, si apre un cannello mercè del quale i vapori vengon condotti in un piccolo refrigerante posto accosto al lambicco; allorchè il liquido che si condensa ha la stessa densità dell'acqua, l'operazione è terminata. Si toglie allora il residuo che serve per bevanda al bestiame, si riempie il primo lambicco col liquido del secondo, e questo con nuova quantità di liquido fermentato, che è stato riscaldato in un terzo vaso, co' vapori del secondo lambicco che passano a traverso di questo vaso, senza esser posti in immediato contatto col liquido che vi si contiene. Come questi liquidi trovansi riscaldati precedentemente ad un grado prossimo a quello che debbono avere per distillare, alcuni minuti bastano per entrar di nuovo in bollimento. I vapori dal secondo lambicco passano prima a traverso il vaso contenente il liquido fermentato, del quale innalzano la temperatura, poi giungono nel primo refrigerante ove son raffreddati coll'acqua calda. Il liquido che si condensa in questo refrigerante è ricondotto ne' lambicchi, perchè contiene dell'alcoole. Alla fine i vapori conduconsi nel secondo refrigerante, che è il più grande e circondato d'acqua fredda. Ne scorre uno spirito di vino della densità di 0,88 al principio, e di 0,90 alla fine di ciascuna operazione.

Questo ordigno è alquanto complicato, ciò che lo rende più caro degli ordinarî. Ma questa spesa trovasi grandemente compensata dai vantaggi che offre, e che sono i seguenti. 1) Somministra in un dato tempo maggior quantità di alcoole. 2) Il calor latente de' vapori viene impiegato a riscaldare e far distillare nuove masse di liquido, donde risulta una grande economia di combustibile. 3) Si perde meno alcool, perchè la distillazione del residuo può spingersi oltre e non è necessario di distillare una seconda volta il prodotto della prima distillazione, operazione in cui talvolta perdesi il 10 a 15 per 100 di alcoole. 4) La maggior parte dell'olio rimane, perchè la temperatura del secondo lambicco è molto bassa, e perchè gran parte dell'olio distillato condensasi nel vaso in cui trovasi il liquido fermentato. — Un distillatore francese per nome E. Adam, di Montpellier, fu il primo ad escogitare un tale ordigno. Molti si sono in seguito occupati di perfezionare gli apparati distillatorî ed in ultimo Derosnes. Nell'apparato proposto da quest'ultimo, il liquor fermentato viene continuamente introdotto dall'alto nel lambicco, e dal basso n'esce la flemma; contemporaneamente ottiensi dell'alcool concentrato d'una densità uguale ed anche supriore a quella dello spirito di vino ottenuto coll'apparato di Pistorius. La particolarizzata descrizione di tali appa-

rati mi allontanerebbe troppo dallo scopo di quest' opera, per potermene occupare.

Acquaviti estratte da altre sostanze. Ne' paesi da vigne distillansi i vini d' inferior qualità ed anche la massa di uva spremuta, quando ha fermentato, dopo averla mescolata coll' acqua. L' acquavite così ottenuta è conosciuta col nome di spirito di vino; contiene meno olio, e questo di sapor meno disaggradevole di quello de' cereali; (*V.* tom. VI).

L' acquavite che ottiensi facendo fermentare la melassa bruna, dopo averla allungata coll' acqua chiamasi *taffia*. Il *rum* è una specie di acquavite più forte, che si ottiene con la fermentazione degli sciroppi provenienti dal raffinamento dello zucchero. In Austria si prepara una specie d' acquavite chiamata *Slivovitza*, stemperando le prugne mature nell' acqua e facendo fermentare la massa. Si è dato il nome di *rack* ad una specie di acquavite fortissima, che preparasi col riso o con le frutta dell' *areca catechu*. Ciascuna di tali acquaviti ha sapore alquanto diverso da quello delle altre. Questa differenza dipende dalla presenza degli olii volatili che si contengono ne' materiali che si adoperano per preparar l' acquavite. Questi olii passano nella distillazione, e spesso è difficilissimo spogliarne l' alcoole. Così si può dare all' acquavite ordinaria il sapore e l' odore del rack, facendovi macerare del riso, perchè l' acquavite scioglie l' olio contenuto nel riso, al quale il rack dee le sue distintive proprietà. Allorchè si tratta di dare all' acquavite un sapor che la rende più aggradevole come bevanda, ovvero di privarla de' corpi stranieri che vi si trovan dall' origine mescolati e che rendon disgustoso il suo sapore, si distilla sopra sostanze che contengono olii volatili. In tal modo ottiensi il *ginepro* o *gin*, mescolando alla massa che dee fermentare una data quantità di bacche di ginepro pestate; le acquaviti di cimino, d' arancio, ecc. distillando le acquaviti sul cimino, su la corteccia d' arance, ecc. Sciogliendo nelle acquaviti rendute nell' esposto modo aromatiche, tanto zucchero quanto ne possono sciogliere, ottengonsi i così detti *liquori* o *rosoli*.

Talvolta l' acquavite è sofisticata con sostanze che la rendon nociva alla salute. Così si metton talvolta delle foglie di tabacco nella cucurbita in cui si distilla il liquore della prima distillazione; l' acquavite che stilla contiene allora della nicozianina e forse anche della nicotina, che la rendono più inebbriante. Questa frode si scopre all' odore. Talvolta si aggiungono all' acquavite delle sostanze acri, che irritano il palato, per esempio, i semi di amomo: si scopre questa frode svaporando l' acquavite, perchè la sostanza acre rimane. Molto spesso contiene del rame, ciò che accade quando non si mantiene netto il refrigerante. Il rame se non è in gran quantità si separa coll' olio in forma di massa d' un verde sudicio or polverosa or fioccosa, ora untuosa; spesso se ne deposita gran quantità sul filtro di lana a traverso il quale si fa passar l' alcool, durante la distillazione, ed è allor facile di scoprirvi la presenza del rame, col cannello. L' ossido rameico sciolto nell' acquavite si scopre facendovi passare una corrente di gas solfido idrico, il quale abbruna l' acquavite contenente rame. Il cianuro ferroso potassico è un reagente anche più sensibile; giac-

chè dopo qualche tempo produce nell' alcool una nubecola rossigna, anche quando non vien sensibilmente abbrunato dal gas solfido-idrico. È facile di precipitar l' ossido rameico dall' acquavite che lo contiene in soluzione, aggiungendovi un poco di acqua di calce, e tenendo in riposo per alcuni giorni il liquore. Vi sono distillatori che hanno il colpevole uso di mettere un poco di acido arsenioso nella cucurbita, l' acquavite contiene allora molto spesso vestigia d' arsenico, che si scopre aggiungendo all' acquavite un poco d' acido idroclorico, svaporando l' alcool e facendo passare a traverso il residuo una corrente di gas solfido idrico.

Talvolta, spezialmente in autunno, epoca in cui il grano ritiene ancora molta della sua naturale umidità, ottiensi un acquavite che contiene un corpo volatile particolare. Accostando quest' acquavite al naso, quando è calda, il corpo volatile che vi si trova disciolto, irrita gli occhi e le narici; quest' acquavite ha precisamente lo stesso odore di una soluzione alcoolica di cianogeno; inebbria più fortemente dell' acquaviti ordinarie, e rende furiosi coloro che ne han bevuto in eccesso, in seguito di che li rimane in uno stato di malessere più o meno forte. S' ignora come producesi questo corpo ed in che consiste. Non è cianogeno come potrebbe argomentarsi dall' odore. Non si combina con le basi. Come è più volatile dell' alcool, si può ottenere in istato più concentrato, distillando l' acquavite in cui trovasi disciolto. Può estrarsi dall' alcool, specialmente dall' alcool allungato, mercè d' un olio grasso, e distillando l'olio coll' acqua, si ottiene in soluzione nell' acqua stillata. Dopo 2 o 3 mesi intieramente sparisce, anche quando l' acquavite che lo contiene trovasi in boccie ben chiuse; è probabile che in tal caso soffre una spontanea scomposizione. Conservasi più lungamente allo stato di soluzione acquosa.

L' acquavite proveniente dalla distillazione de' vini è ordinariamente colorita in giallo dall' estratto che ha tolto alle botti nelle quali si è conservata. Ha inoltre un sapor distintivo che in parte deve alla presenza dell' etere acetico, che formasi durante la fermentazione delle buccie di uva. Quest' etere passa ordinariamente solo o misto ad un poco di alcool al principio della distillazione, di maniera che può raccogliersi separatamente, ciò che permette di precisarne la natura. Per imitare l' acquavite di vino, a ciascuna boccia di acquavite priva di olio e contenente 0,5 del suo volume di alcool anidro, si aggiunge 1 a 2 dramme di etere acetico, e per dare al liquore un color giallo-bruniccio, vi si scioglie dello zucchero ridotto a caramella. L' acquavite così ottenuta ha molta rassomiglianza con quella che dicesi *cognaq*.

Riesce facile distinguere l' acquavite imitata da quella proveniente dalla distillazione de' vini, perchè rimane, dopo l' evaporazione, un residuo di zucchero, e perchè questo residuo non è colorito in nero dai sali ferrici, mentre il residuo proveniente dall' evaporazione dell' acquavite di vino ha quest' ultima proprietà.

È talvolta utile saper determinare con quale materia è stata preparata l' acquavite. Questa quistione presentasi specialmente allorchè de' contrabbandieri importano dell' acquavite di vino o di melassa dalle colonie e la fan passare per acquavite di grano. Goebel ha fatto conoscere, per risolvere questa quistione, un mezzo fondato su questo,

che le diverse acquaviti o rosoli contengono degli olii di cattivo odore, i quali differiscono secondo la materia, e che si riconoscono all' odore. L' olio di cattivo odore può esser combinato alla potassa caustica, e lo spirito di vino si lascia poi separare dal liquido con la distillazione, senza che l' olio ne venga trascinato: ciò praticato si separa l' olio dalla sua combinazione neutralizzando l' alcali con un acido. L' odore dell' olio che si fa allora sentire, è forte e distintivo, quantunque un poco alterato.

Gli odori non potendo esser descritti, è necessario che colui che vuol far uso di questo metodo, faccia de' saggi particolari con le acquaviti di grano, di patate, di Francia, col rum, col rack, ecc. per familiarizzarsi con questi diversi odori. Prima di tutto fa mestieri sottomettere ad una contropruova la specie d' acquavite che vuolsi esaminare. A tale oggetto si prendono 2 a 4 loth (mezze oncie) d' acquavite, si sciolgono da 3 a 6 grani di potassa caustica in poca quantità di acqua, e si unisce la soluzione coll' alcoole. Si fa bollire la mescolanza, fino a che siasi volatilizzato tutto l' alcool, o fino a che non rimanga più che 1 dramma ad 1 1/2 di liquido. Si fa raffreddare il tutto, e vi si aggiunge dell' acido solforico fino a perfetta saturazione dell' alcali. Allora l' odore dell' olio si manifesterà, e sebben la mescolanza con la potassa l' abbia alquanto modificato, pure sarà diverso per ciascuna specie di olio.

Dell' alcoole.

Per ottenere isolato questo prodotto della fermentazione vinosa, bisogna separarlo dai due corpi co' quali trovasi mescolato nell' acquavite, vale a dire dall' olio volatile e dall' acqua.

Dall' olio dipende il sapor disgustoso dell' acquavite. Se si concentra l' alcool senza averne separato quest' olio, l' odore ed il sapore che gli son proprî spariscono, ma solamente perchè quelli dell' alcool diventano predominanti; ma il sapore e l' odor dell' olio diventano novellamente sensibili quando si allunga l' alcool o si abbandona all' evaporazione spontanea in vetro da orologio; in quest' ultimo caso il vetro esala l' odor proprio dell' olio che è rimasto. L' alcool che contiene solamente 1/800 dell' olio dell' acquavite di grano, acquista il sapore che distingue quest' olio allorchè si allunga con acqua; e giunto ad un dato segno di allungamento, l' olio che se n' è separato lo rende opalino. Se allora si raffredda, l' olio si rapprende e raccogliesi alla superficie del liquido. L' olio de' liquori fermentati diminuisce il peso specifico dell' acquavite; ma accresce quello dell' alcool; perchè la sua propria densità è intermedia tra quella di questi due liquidi. L' acquavite perciò che contiene molto di quest' olio, sembra all' areometro molto più ricca in alcool di quel che lo sia realmente; da un' altra parte non è possibile di portar l' alcool, privandolo dell' acqua, alla più debole densità dell' alcool puro. Vi son varî metodi per privar l' alcool dell' olio volatile de' liquori fermentati. Il migliore è quello di distillare l' acquavite con sufficiente quantità di carbone ben calcinato. Il carbone di pino o di abete (ed in generale il carbone proveniente dalle specie di legnî porosi) è il migliore, il più economico

ed il più facile a trovarsi (1); il punto essenziale è di adoprarne una quantità sufficiente. S'introduce nella cucurbita una quantità di carbone uguale ad 1/6 o ad 1/4 del volume del liquido che deesi purificare, e si raccoglie separatamente la metà o tutto al più 2/3 della quantità di liquido che si è solito di raccogliere. L'ultima metà o l'ultimo terzo contiene dell'olio ed abbisogna di novella rettificazione. Allorchè si è operato nel modo indicato, i primi 2/3 di alcool sono ordinariamente privi d'olio volatile; se poi non lo fossero, basterebbe ridistillarli con novella quantità di carbone, adoperandone solamente 1/8 del volume dell'acquavite. Come il carbone contiene della potassa, questo modo di operare offre il vantaggio, che l'acido contenuto nel prodotto della prima distillazione trovasi saturato. Alcuni fabbricanti di acquavite han l'uso di purificar l'acquavite bella e fatta, introducendo del carbone nelle botti, in proporzione di 1 litro di carbone pestato per 8 litri d'acquavite e lasciandovelo per 15 giorni (2).

Non v'ha dubbio che l'olio volatile con questo mezzo rimane assorbito dal carbone, ma contemporaneamente si colloca ne' pori di questo un gran volume di acquavite, che riman perduto, se non raccogliesi molto di questo carbone imbevuto di alcool da valer la pena di esser distillato.

L'acquavite che contiene dell'olio empireumatico non può purificarsi che col carbone animale, col quale si tiene in digestione in vasi chiusi, in seguito di che si filtra e si distilla una seconda volta.

Si è varie volte proposto di privar l'acquavite dall'olio volatile, sciogliendovi dall'ipoclorito calcico (cloruro di calce) in proporzione di 1 dramma per 3 litri di alcool a 50 per 100, e distillando poi l'alcool dopo 16 a 20 ore. L'olio volatile è convertito dal cloro in resina, e in questo stato non passa nel recipiente; ma come l'alcool stesso è facilmente alterato dal clorito calcico: è raro che con questo mezzo si ottenga in istato di purezza; è sempre mescolato coi prodotti che risultano dalla sua scomposizione parziale cagionata dal cloro. Si è anche proposto di ritenere l'olio di cattivo odore col butirro, prendendo 60 litri di acquavite, mescolandoli con 1 litro e 1/2 di latte e distillando il tutto. In questa operazione bisogna metter della paglia nel fondo del lambicco, in contrario la parte coagulata del latte attaccherebbesi al fondo e vi si abbrucerebbe.

L'olio volatile de' liquori fermentati può anche togliersi con un olio grasso, agitandolo coll'acquavite. La stessa quantità di olio grasso può servire a purificar varie porzioni di acquavite, e quando è pregno di olio volatile si riscalda; l'olio volatile si svolge e l'olio grasso che rimane può servire per novelle purificazioni. Si è anche racco-

(1) A tale oggetto si ammucchia il carbone e si riscalda finchè diventa intieramente rosso e non emana più fumo, s'introduce quindi in un gran vaso di ferro, che si chiude esattamente con coperchio, dopo averlo perfettamente pieno. Quando il carbone si è raffreddato, si riduce in polvere grossolana e si adopera. Si può anche pestare quando è ancor incandescente e dopo servirsene immediatamente.

(2) Vi sono anche de' fabbricanti che metton del riso nell'acquavite, la quale prende allora un sapore analogo a quello del rack.

mandato di distillar l' acquavite su la pasta di mandorle, il che non è molto economico.

Goebel raccomanda di mescolar l' acquavite da rettificarsi con una sufficiente quantità di potassa caustica, e tale che il liquore reagisca debolmente ma distintamente a modo degli alcali. Così facendo l' acquavite passerebbe sola nella distillazione e l' olio verrebbe ritenuto in combinazione dalla potassa. Questo metodo non essendo nè dispendioso nè difficile in pratica, sembra convenire ottimamente per purificar l' acquavite. Ignoro però se siasi adoperato nelle fabbriche. Forse l' idrato di calce produrrebbe lo stesso effetto.

Hensmans assicura che l' olio volatile può anche separarsi dall' alcool sottomettendo l' acquavite a varie distillazioni, ed il prodotto della distillazione unendolo, prima di distillarlo di nuovo, con 1/20 del suo volume di acqua, perchè l' olio è tanto meno trasportato dall' alcool per quanto più questo è unito coll' acqua. Questo modo però di purificazione è incommodo e sempre incompiuto.

Allorchè l' acquavite è privata dall' olio volatile, non si tratta più se non di separar l' alcool dall' acqua. Si distilla l' alcool acquoso (l' acquavite purificata) e si raccoglie separatamente il primo terzo del liquido distillato, od una quantità tale, che il peso specifico del prodotto della distillazione non eccede 0, 9. L' alcool così ottenuto è conosciuto dai farmacisti col nome di *spirito di vino rettificato*. Le porzioni di liquido che in seguito si condensano sono acquavite. Si distilla di nuovo un terzo del liquido la cui densità è di 0,9, il nuovo prodotto raccolto separatamente, ha una densità di 0, 833; le porzioni di liquido, che in seguito distillano si sottopongono a novella rettificazione.

L' alcool di 0, 833, che costituisce lo *spiritus vini rectificatissimus* de' farmacisti, si unisce in un vaso, che può chiudersi, con un peso uguale al suo di cloruro calcico precedentemente fuso e poi contuso; è importante che questo sale non contenga eccesso di calce. Si decanta la dissoluzione limpida in adattato ordigno distillatorio, e si distilla la metà dell' alcool adoperato. Se si è bene eseguita l' operazione in tutt' i suoi particolari, l' alcool così ottenuto è anidro e la sua densità di 0,7947 a 15° o di 0,791 a 20°. Se non fosse giunto a questa debole densità, bisognerebbe ripetere l' operazione con una novella quantità, più piccola, di cloruro calcico. Si è proposto di sostituire al cloruro calcico la potassa o la soda caustiche; ma questi alcali alterano l' alcool, come lo vedremo in prosieguo. Talvolta si adopera la calce viva: s' introduce nella cucurbita, vi si versa sopra un peso quadruplo di alcool di 0,84; si mette il capitello, e si fa spegnere la calce. Ordinariamente si svolge sufficiente calore da fare incominciare la distillazione dell' alcoole. La calce ha così grande affinità per l' acqua che tutto l' alcool può essere distillato a bagno-maria. Il prodotto della distillazione contiene un poco di calce, e per purificarlo basta di sottoporlo ad una seconda distillazione; ma in un gran numero di casi può servire tale quale è, per esempio nella preparazione delle vernici.

Vi sono altri mezzi per purificar più o meno compiutamente l' alcool dall' acqua che contiene, e v' ha de' casi ne' quali l' uso di que-

sti mezzi può tornar vantaggioso. Con la semplice distillazione non può ottenersi l' alcool di una densità minore di 0,825.

Facendo uso de' sali insolubili nell' alcool che han molta affinità per l' acqua, si giunge senza distillazione a toglier l' acqua all' alcoole. Si unisce, per esempio, l' alcool col carbonato potassico secco, che s' impadronisce dell' acqua e vi si scioglie. La soluzione forma uno strato di liquido al di sotto dell' alcool che scioglie una piccola quantità di alcali, ma senza soffrire alterazione. L' alcool però così ottenuto non è perfettamente anidro, anche quando non umetta più il sale secco che vi si aggiunge, fu detto un tempo dai farmacisti *spiritus vini alkalisatus*. Questa maniera di concentrar l' alcool era nota a Raimondo Lullo, il quale visse nel XIII°. secolo.

I sali che han perduto la loro acqua di cristallizzazione, per esempio il solfato sodico efflorito od anidro, lo gesso leggermente calcinato, tolgono all' alcool una quantità d' acqua equivalente alla loro acqua di cristallizzazione, e l' alcool con questo mezzo può esser portato alla densità di 0,825. Ma se non si distilla l' alcool così ottenuto contiene in soluzione vestigia del sale adoperato. Si è preteso che l' alcool distillato riteneva ugualmente vestigia di sale; ma ciò non può avvenire se non a cagione d' una distillazione male eseguita.

Fra tutt' i modi di concentrazione il più degno di nota è quello scoverto da Sommering. Consiste in metter l' alcool acquoso in una vescica di bue o di vitello, su la quale si son dati antecedentemente varî strati di soluzione di gelatina: ripiena che si è la vescica si liga bene la sua apertura e si sospende in luogo caldo della temperie di 40° a 50°. La faccia interna della vescica trovasi umettata dall' acqua dell' alcool, mentre la faccia esterna si dissecca. Sommering assicura che può con questo spediente ottenersi l' alcool anidro. Geiger e Paniava pretendono al contrario, che riman nell' alcool circa il 3 per 100 di acqua. Non v' ha se non una piccola porzione dell' alcool che si evaporizza coll' acqua. La vescica dee esser precedentemente nettata dal grasso, e l' alcool concentrato abbisogna d' esser separato con la distillazione dalle sostanze che ha potuto togliere alla vescica.

Pajot Descharmes ha proposto di collocar l' alcool acquoso posto in vaso piatto, in un luogo perfettamente chiuso a fianco ad un vaso ripieno di cloruro calcico fuso e contuso. L' aria rinchiusa in questo spazio si carica tosto del vapore che emanasi dal liquore spiritoso, il sale s' impadronisce dell' acqua, che fa parte del vapore, e l' alcool abbandona una grande quantità di acqua, corrispondente a quella assorbita. In tal modo l' alcool gradatamente concentrasi; ma come il sale condensa anchè una porzione di vapore alcoolico, così si perde dell' alcoole.

L' *alcool anidro* è un liquido senza colore, fluidissimo, d' odor debole ma aggradevole, di supor acre ed abbruciante, la cui acredine diminuisce considerevolmente allorchè si allunga con acqua. Il suo sapor caustico dipende da che l' alcool toglie dell' acqua alle parti molli e viventi con la quale è posto a contatto, e quest' azione può estendersi a segno di spegnere in queste parti la vita. Per questa cagione l' alcool anidro fa morire, quando dopo essere stato tracannato giunge nello stomaco. Allorchè è allungato non ispiega veruna di queste

azioni venefiche : preso in piccola quantità desta l' ilarità , in dose maggiore inebbria.

Il peso specifico dell' alcool a + 15° è di 0,7947 paragonato a quello dell' acqua alla medesima temperie , a 17°,88 è = 0,79235 ; a 20° = 0,791 ; a 78°,41 = 0,73869 , quest' ultima densità si riferisce a quella dell' acqua presa per unità al suo massimo di densità e sotto la pressione di 0m, 76. Secondo Despretz il calore specifico dell' alcool è di 0,52. Non è conduttore dell' elettricità , e la scarica della pila elettrica quasi non lo scompone.

La più bassa temperatura che siasi potuto produrre non è giunta a solidificare l' alcoole. Thilorier , il quale , nell' evaporazione dell' acido carbonico liquido , solo o mescolato coll' etere , ha trovato il mezzo di produrre un freddo più intenso di quelli finora conosciuti , ha provato che l' alcool anidro riman liquido a questa bassa temperatura. Thilorier valuta il freddo prodotto a — 90° ; ma sembra , dietro le ricerche di Pouillet cha la temperatura non è discesa al disotto di — 72°,5, temperatura alla quale l' acido carbonico liquido che si vaporizza si rapprende in massa solida. Pouillet annunzia , che, dietro le sue sperienze , l' alcool si ristringe regolarissimamente a temperature inferiori al punto di congelazione, e che , in conseguenza , può servire a misurare esattamente le basse temperature. Thilorier dopo aver mescolato l' alcool anidro coll' acido carbonico liquido ed aver tolta la pressione , ha osservato congelarsi tale mescolanza , probabilmente a cagion della formazione d' una chimica combinazione. Questa mescolanza è però ritornata ad esser liquida , innalzata che si fu la temperatura di circa 5° ossia che giunse a circa — 67°. L' alcool idrato, a bassissime temperature, trasformasi in una mescolanza di ghiaccio e di alcoole.

Come l' ho già riferito all' articolo *calorico* , la dilatazione dell' alcool per l' azione del calore non è uniforme come quella del mercurio. Dietro le sperienze di Tralles è tuttavia abbastanza uniforme tra — 26° a + 37° della scala centigrada , cioè di 0,000846 del volume dell' alcool per ciascun grado.

Gay-Lussac ha determinato il ristringimento che soffre l' alcool , partendo da 78,41 ; che è il suo punto di bollimento. I risultamenti delle sue osservazioni trovansi raccolti nello specchietto seguente , nel quale il ristringimento che soffre l' alcoole da cinque in cinque gradi , è espresso in millesimi del volume che occupa al punto di bollimento : questo volume è supposto = 1,000 (1).

(1) La costruzione di questo specchietto, considerato isolatamente, presenta a prima giunta un aspetto singolare. Gay-Lussac paragonò l' acqua, l' alcool , il solfido carbonico e l' etere , e prese per unità il volume che occupano questi liquidi al punto del bollimento (punto in cui l' attrazione e la ripulsione delle molecole è la stessa per tutti) relativamente ai ristringimenti che soffrono da cinque in cinque gradi , o generalmente per un numero uguale di gradi al di sotto del punto di bollimento. Questo confronto non ha condotto alla scoperta di una relazione generale , ma ha servito a far conoscere le dilatazioni specifiche che soffron questi liquidi ad inuguali gradi di calore. Gay-Lussac è in tal modo giunto all' importante risultamento , che il solfido carbonico si dilata quasi nella medesima proporzione dell' alcool , per uno stesso numero di gradi al di sotto del suo punto di bollimento , e che il suo volume allo stato liquido

Numero de' gradi da sottrarre da 78°, 41	Ristringimento in millesimi del volume a 78°, 41	Differenza del vol. del ristringimento per ogni 5 gradi
0	0,00	5,55
5	5,55	5,58
10	11,43	6,08
15	17,51	5,83
20	24,34	5,81
25	29,15	5,59
30	34,74	5,54
35	40,28	5,40
40	45,68	5,17
45	50,85	5,17
50	56,02	4,99
55	61,01	4,95
60	65,96	4,78
65	70,74	4,74
70	75,48	4,63
75	80,11	

Nello specchietto i numeri della prima colonna indicano il numero di gradi che bisogna sottrarre da 78°,41 per aver la temperatura reale; così il numero 60 indica una temperatura di 78°,41 — 60 = 18°,41. Il numero corrispondente della seconda colonna, che è 65,96 indica che un volume di alcool che è = 1,000 alla temperatura di 78°,41 ha perduto 65,96 del suo volume, ciò che fa 934,04 parti in volume. È dunque facile servirsi di questo specchietto per calcolare la dilatazione o il ristringimento dell' alcool per tutte le temperature tra 3°,41 e il punto di bollimento dell' alcoole. Nella terza colonna si scorge che il ristringimento dell' alcool succede in proporzione inuguale; di fatto, prima aumenta, di maniera che è al suo massimo di 68°,41 a 63°,41, poi diminuisce continuamente.

Secondo Gay-Lussac, l' alcool bolle, sotto la pressione di 0,76 o di 28 pollici di Parigi, alla temperatura di 78°,41; secondo Yelin

sta al volume di questa medesima allo stato di vapore, come nell' alcoole. Gay-Lussac previene che in questo specchietto non si è fatta la correzione necessaria per la dilatazione del vetro, e che sarebbe stato impossibile di far quella che si riferisce alla quantità di liquido che durante il ristringimento rimane aderente al vetro, ma che potevasi ammettere che una di queste cagioni di errore trovavasi compensata dall' altra.

bolle a 77°,323, e, sotto la pressione di $0^m,7325$ o di 27 pollici di Parigi bolle a 76°,07. Yelin ha inoltre osservato che durante il bollimento il termometro saliva e scendeva alternativamente d'un quarto di grado. Un volume di alcool bollente, dà, riducendosi in vapore 488,3 volte il suo volume di gas alcoolico, il volume di questo essendo valutato alla temperatura di 100° (punto di ebollizione dell'acqua). Così l'acqua dà un vapore il cui volume è 3,14 volte maggiore di quello del vapore di un peso uguale di alcoole. La densità del vapore di alcool è di 1,6133 dietro le sperienze di Gay-Lussac, o di 1,6011, calcolate dietro la sua composizione. Secondo Despretz, il calor latente del vapor di alcool sta a quello dell'acqua come 331,9 : 531.

Ad elevata temperatura il vapor di alcool si scompone. Th. De Saussure fece passare a traverso di una canna di porcellana riscaldata al rosso, il vapore di 81,37 grammi di alcool, il cui peso specifico era di 0,83° a 17° e che conteneva per conseguenza 11,23 grammi di acqua. L'operazione fu eseguita così lentamente che durò 14 ore. Si depositarono nella pariete interna della canna di porcellana 0,05 gramma di carbone. I prodotti gassosi furon condotti a traverso una lunga canna di vetro circondata di ghiaccio. Vi si depositarono 0,41 gramma d'un corpo volatile, in parte cristallizzato in pagliuole, in parte liquido ed oleaceo. Questo corpo era di color bruniccio, d'odore empireumatico e simultaneamente analogo a quello del belzoino; era insolubile in acqua, solubile nell'alcool, precipitabile da questa soluzione dall'acqua. La mescolanza di gas era di 60,25 grammi o di 87,07 litri e d'una densità di 0,586. In questa quantità l'acido carbonico entrava al più per 0,005; con la combustione, la mescolanza gassosa assorbiva 1,22 del suo volume di gas ossigeno producendo 0,8115 di gas acido carbonico. Secondo il calcolo di L. Gmelin, questo numero corrispondeva a 16,41 litri di gas idrogeno, 41,79 litri di gas carburo tetraidrico e 28,86 litri di gas ossido carbonico.

Se si fa passare una scintilla elettrica a traverso una mescolanza di vapore di alcool e di gas ossigeno, l'alcool s'infiamma e brucia con violenta esplosione. Il vapor di alcool esige per bruciare interamente, tre volte il suo volume di gas ossigeno, e produce due volte il suo volume di gas acido carbonico, cioè altrettanto che il gas oleficante, ma produce 1 volta e 1/2 altrettanto di acqua che questo gas. Allorchè s'infiamma l'alcool a contatto dell'aria, tutta la superficie liquida s'accende e l'alcool brucia con fiamma debolmente lucente o, per dir meglio, con fiamma il cui orlo superiore è il solo che risplende. Allorchè si accostano oggetti voluminosi freddi contro la fiamma dell'alcool, questa vi deposita una piccola quantità di fuliggine. L'alcool acquoso brucia più difficilmente dell'alcool anidro; la sua fiamma è azzurra e meno lucente e non produce fuliggine. Se si fa bruciare l'alcool la mercè d'un lucignolo, nel quale si è posto un filo di platino ravvolto a spira, e che in un tratto si spegne la fiamma, il filo di platino continua ad essere incandescente finchè vi rimane alcoole. In questo caso il filo di platino mantiene alla sua superficie la combustione del vapore alcoolico, come avviene per altri gas combustibili; ma questa combustione è incompiuta, ed oltre l'acido carbonico e l'acqua, formansi anche altri composti, de' quali

tratterò in appresso, e che danno un odor disaggradevole e piccante ai vapori che s' innalzano dal platino incandescente.

Se dopo aver lavato e seccato il precipitato nero che si ottiene, mescolando il solfato platinico coll' alcool e facendo digerire la mescolanza, si mette questo a contatto con piccola quantità di alcool, diventa incandescente e si converte in metallo. Se all' opposto s' imbeve d'alcool la polvere di platino in maniera che i due corpi sieno a contatto coll' aria, ma che però la mole dell' alcoole non fa elevare la temperie del platino fino al rosso; la combustione si produce a più mite calore: viene assorbito dell' ossigeno ed in conseguenza dell' ossidazione degli elementi dell' alcool formasi dell' acido acetico ed altri corpi che in appresso descriveremo e i cui vapori si volatilizzano a misura che formansi, unitamente a quelli dell' acido acetico. Questo importante fenomeno è stato scoverto da Edmondo Davy, e dopo di lui Dobereiner l' ha profondamente studiato.

A basse temperature l' alcool non soffre veruna alterazione a contatto dell' aria, tranne che assorbe una data quantità di acqua, ed in conseguenza s' indebolisce: allorchè l' aria è umida, assorbe simultaneamente dell' aria, ch' è facile scacciarne coll' ebollizione. L' alcool assorbe molto più di ossigeno dell' acqua; secondo Th. de Saussure ne scioglie 0,1625 del suo volume, mentre che l' acqua ne assorbe 0,065. Perciò producesi sempre un debole svolgimento di gas, quando si unisce l' alcool coll' acqua, nel qual caso una porzione dall'ossigeno assorbito dall' alcool è scacciato dall' acqua. Come l' alcool assorbe la stessa quantità di nitrogeno dell'acqua la proporzione di questo gas non cambia quando si uniscono questi due liquidi.

L' alcool ha molta affinità per l' acqua. Se si unisce l'alcool coll' acqua allo stato liquido svolgesi calore; se, al contrario, si unisce con la neve o col ghiaccio pestato producesi freddo. Allorchè si unisce l' alcool anidro a 0° con la neve anche a 0°, la temperatura si abbassa sino a — 37°, quando la quantità di neve eccede quella che l' alcool può fondere. Se si unisce dello spirito di vino di una densità di 0,86 ed alla temperatura di 16° con una quantità sufficiente di neve a 0°, la temperatura si abbassa fino a — 10°. Quando si unisce l' alcool coll' acqua producesi una contrazione che cresce in una proporzione costante con la quantità di acqua fino a che la mescolanza trovasi composta di 1 atomo di alcool e di 3 atomi di acqua, o in peso di 100 parti di alcool e di 116,23 parti di acqua. 100 volumi di queste mescolanze contengono a 15°, 53,939 volumi di alcool anidro e 49,836 volumi di acqua che si sono ristretti di 3,775 volumi, cioè di 103,775 a 100. Il suo peso specifico è di 0,927 a 15°. Secondo le sperienze di Rudberg il massimo del ristringimento avviene tra 53,9, e 54,00. Da questo punto partendo, la contrazione prodotta da nuove aggiunte di acqua diventa di mano in mano più debole e da ultimo finisce in una dilatazione apparente. Thillaye ha riconosciuto che se si unisce l' alcool molto acquoso, la cui densità per esempio è di 0,954 a 15° con un volume uguale di acqua il suo peso specifico s' innalza a 0,9768. Nella supposizione che il volume dello spirito di vino e dell' acqua che vi si aggiunge non cambia, la densità della mescolanza dovrebbe essere di 0,9772. Or

come è più debole, la mescolanza si è dilatata di 0,0004. Thillaye ha similmente trovato che unendo 3 volumi di spirito di vino di 0,954 con 7 volumi di acqua, il peso specifico della mescolanza diventa di 0,9850, in vece di 0.9863; donde risulta il volume della mescolanza ha sofferto una dilatazione di 0,0013. Finalmente se si uniscono 2 parti dello stesso spirito di vino con 8 parti di acqua, la mescolanza si dilata di 0,0014. In questo caso però svolgesi calore; la temperatura della mescolanza s' innalza di alcuni gradi, e prima di determinarne la densità bisogna attendere che si raffreddi. Ho detto che questa dilatazione era soltanto apparente; di fatto è fondata sopra una diminuzione della contrazione che aveva avuto luogo prima, quando il liquore era concentrato. Se s' incomincia col fare una mescolanza di alcool anidro e di acqua, di maniera da ottener dello spirito di vino della densità, per esempio, di 0,985, si trova che il liquore occupa poi un volume di 0,007 minore di quel ch' era prima di far la mescolanza. Lo specchietto seguente mostra il ristringimento in volume che pruova il liquore di alcool per ogni quinto grado (in centesimi):

Quantità di alcool (in volume) contenuta in 100 parti	Contrazione in centesimi del volume del liquore	Quantità di alcool (in volumi) contenuta in 100 parti	Contrazione in centesimi del volume del liquore
100	0,00	50	3,745
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2.87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Da questo specchietto rilevasi che la contrazione può esser la stessa, sebben si uniscano quantità diverse di acqua e di alcol; così, per esempio, è di 3,44 per 100, sia che la mescolanza contenga 70, sia che contenga 40 per 100 di alcoole. Questa circostanza è della medesima natura di quella che presentasi tutte le volte che la combinazione d' un corpo coll'acqua aumenta di densità in proporzione dell' acqua, fino a che questa sia giunta ad un dato grado, oltrepassato il quale la densità diminuisce, quando alla combinazione aggiungesi una novella quantità di acqua. Deesi dunque giungere successivamente

alle densità che eransi ottenute prima di aver raggiunto il massimo. Questa circostanza rende la valutazione della quantità reale di alcool nello spirito di vino, dietro la sua densità, più complicata che senza di ciò non sarebbe. Alla fine di questo capitolo entrerò in alcuni particolari sul modo di determinare la ricchezza dell' acquavite dietro la sua densità, e non espongo in questo luogo quel che mi rimane a dire su la inuguale densità dell' alcool acquoso.

Tanto grande è l' affinità dell' alcool per l' acqua, che esso condensa il vapore acquoso dell' aria, l' assorbe ed aumenta così la sua densità. Quindi si comprende che l' alcool anidro deesi conservare in bocce ben chiuse, in contrario condensa il vapor di acqua che insensibilmente penetra nell' aria contenuta nel vaso. Yelin assicura pure che l' alcool fatto bollire per cinque minuti in vaso di platino non coverto, aveva assorbito una quantità di acqua tale, che la porzione che rimase aveva una densità corrispondente ad 1 3/4 per 100 di acqua.

Se si unisce l' alcool coll' acqua, la sua volatilità, non che la dilatazione che prova per l' azione del calore diminuisce. Tralles ha trovato che la presenza d' una piccola quantità di acqua non innalza il punto dell' ebollizione dell' alcool, e Sommering ha fatto vedere che l' alcool contenente 2 a 3 per 100 di acqua, è anche un poco più volatile dell' alcool anidro. L' alcool a 94 per 100, la cui densità è di 0,82 a 15°, è così volatile come l' alcool anidro, e quando si distilla dell' alcool d' una densità di 0,8, la porzione del liquido che stilla prima contiene più acqua, di maniera che l' alcool trovasi concentrato con la distillazione, e le ultime porzioni sono anidre. Ma quando si distilla l' alcool che contiene più del 6 per 100 di acqua, la porzione ch' è passata è sempre più ricca in alcool di quella che rimane nel vaso distillatorio. Il calore al quale il liquore bolle s' innalza di mano in mano, e se si è introdotto un termometro nel vaso distillatorio, si può determinare, dal calore del liquido bollente, la quantità di alcool che ritiene.

Gröning ha procurato di render questa circostanza utile in pratica; le sperienze che ha egli rispetto a ciò eseguite trovansi riunite nello specchio seguente, nel quale la prima colonna indica la temperatura, la seconda la quantità di alcool contenuta nel liquore bollente: e la terza la quantità di alcool contenuta nel vapore o nel liquido che si condensa.

TEMPERATURE	Quantità di alcool contenuta nel liquido bollente	Quantità di alcool contenuta nel liquido distillato
77,25	92	93
77,50	90	92
77,81	85	91,5
78,15	80	90,5
78,75	75	90
79,50	70	89
80,00	65	87
81,25	50	85
82,50	40	82
83,75	35	80
85,00	30	78
86,25	25	76
87,50	20	71
88,75	18	68
90,00	15	66
91,25	12	61
92,50	10	55
93,75	7	50
95,00	5	42
96,25	3	36
91,50	2	28
98,75	1	13
100,00	0	0

Le quantità di alcool espresse in questo specchio sono de' centesimi del volume del liquido a 15°,55. È chiaro che questi dati non possono essere di rigorosa esattezza, specialmente quelli che son relativi all' alcool contenuto nel prodotto della distillazione. Non si può saggiare quest' ultimo se non quando se ne ha una data quantità; la porzione raccolta la prima ha dunque un' altra densità di quella ottenuta in ultimo luogo, di maniera che la quantità di alcool che si trova nel liquore saggiato aumenta col volume di questo liquore.

In commercio si trova l' alcool ne' quattro stati seguenti.

1) *Acquavite*. Constituisce una bevanda diffusissima in commercio. Secondo un' antica legge, l' acquavite che vendevasi in Isvezia doveva contenere 49 1/4 per 100 del volume dell' acquavite di alcool anidro. A 20° la densità di quest' acquavite era di 0,9325 e segnava 6° all'areometro di Wilcke. Per una legge più recente il grado dell' acquavite

è stato fissato a 49 per 100 di alcool, la cui densità, è di 0,9367 a 15°.

2) *Spiritus vini rectificatus* de' farmacisti: contiene 64 per 100 di alcool, la cui densità è di 0,900 a 20° e di 0,9048 a 15°.

3) *Spiritus vini rectificatissimus* de' farmacisti: contiene 89 1/3 per 100 di alcool e la sua densità è di 0,833 a 20°, e di 0,8359 a 15°.

4) *Alcool assoluto*. Nelle farmacopee si dà questo nome all'alcool anidro. Inoltre si vende, col nome di *spirito di vino*, dell'alcool acquoso che contiene da 65 ad 85 per 100 di alcool e la cui forza dee esser determinata dall'alcoometro.

Spesso l'azione ch'esercita l'alcool sopra altri corpi varia in ragion dell'acqua che contiene; ma in generale, tutta la differenza nella maniera di agire consiste in questo, che l'acqua diminuisce l'azione dell'alcool, in ragion diretta del grado di allungamento, fino anche a renderla nulla.

L'alcool scioglie lo *zolfo*. La soluzione saturata al calor del bollimento, deposita durante il raffreddamento piccoli cristalli di solfo, granosi, lucidi e quasi senza colore. L'acqua intorbida la soluzione, la quale ha odore epatico, particolare, disaggradevole. Se si fa la soluzione in maniera che l'alcool e lo zolfo s'incontrano allo stato di vapore, sublimando per esempio lo zolfo in un vaso distillatorio provveduto di capitello, nel quale si sospende uu vaso contenente dell'alcool, nel capitello si condensa una soluzione giallo-rossigna, che contiene del gas solfido idrico formato a scapito dell'alcool, e che precipita le soluzioni metalliche come un liquido che contiene del gas solfido idrico.

L'alcool scioglie ugualmente il *fosforo*. Secondo Buchner il fosforo esige per la sua dissoluzione 320 parti di alcool freddo e 240 parti di alcool bollente; durante il raffreddamento di quest'ultima soluzione 1/4 del fosforo si deposita. Questa dissoluzione saturata, posta a contatto coll'aria è luminosa nell'oscurità, specialmente quando si mescola coll'acqua. Grotthuss ha trovato che se si mette una boccia per metà piena di tale soluzione in un vaso contenente dell'acqua ad 80° i vapori alcoolici sopraccaricati di fosforo che si svolgono dalla boccia, prima che il liquore bolla, producono nell'oscurità una fiamma debolmente luminosa che ha varî pollici di altezza, ma che non riscalda.

Il gas *cloro* è condensato dall'alcool, che è scomposto, come si vedrà all'articolo *prodotti della scomposizione dell'alcool pe' corpi alogeni*, ove descriverò del pari l'azione del bromo.

Il *iodo* si scioglie nell'alcool che si colora in bruno. Una soluzione saturata a caldo col raffreddamento deposita piccoli cristalli splendenti di iodo. Questa dissoluzione si scompone gradatamente, in ispezialtà sotto l'influenza del calore; formasi dell'acido idroiodico ed alla fine il liquido emana odore di etere.

Il *carbone* non ha azione sull'alcool. Questo scioglie al contrario il *solfido carbonico*, e quando si è precedentemente sciolto dell'alcali nell'alcool, questo è scomposto: ritornerò su tale reazione dopo di aver trattato delle varie specie di etere. — L'alcool scioglie 23 volte il suo volume di gas *cianogeno*. Non ha azione sul *boro* e sul *silicio*.

L' alcool non ha azione su i metalli, tranne quelli che scompongono l' acqua al calor dell' ambiente.

Il *potassio* ed il *sodio* ne svolgono del gas idrogeno, per produrre della potassa e della soda e le altre parti constitutive dell' alcool si combinano in altre proporzioni, come indicherò in appresso, per quanto lo permetterà lo stato attuale della scienza.

La *potassa* e la *soda* son solubili nell' alcool. Al principio le soluzioni son chiare come acqua, ma diventan gradatamante gialle ed in fin brune. Questi fenomeni debbonsi ripetere da un corpo resinoso che formasi nell' alcool e che gli acidi posson precipitare. Quando si svapora ad un dato grado di concentrazione la soluzion colorita, il corpo novellamente formato si carbonizza, ed il carbone che ne risulta copre l' idrato dell' alcali, che forma un liquido chiaro e senza colore, sotto quest' involucro, come l' abbiam già notato trattando della preparazione dell' idrato di potassa puro per mezzo dell' alcoole.

Gl' idrati *litico*, *baritico*, *strontico* e *calcico* non si sciolgono se non in piccolissima quantità nell' alcool; nondimeno questo diventa alcalino, ma le sne reazioni alcaline non si manifestano se non dopo l' evaporazione della maggior parte dell' alcool. Il gas *ammoniaco* è assorbito in gran quantità dall' alcool. Le *terre* propriamente dette e gli *ossidi metallici* non vi si sciolgono.

L' alcool scioglie i solfuri de' metalli degli alcali e delle terre alcaline. Vi si sciolgono meglio i gradi più alti di solforazione.

Gli acidi esercitano un' azion catalitica notabilissima sull' alcool. Lo trasformano in etere, corpo analogo alle basi salificabili, suscettivo di combinarsi con gli acidi per formare delle combinazioni neutre ed acide, delle quali tratterò in particolare.

Gli acidi che abbandonano facilmente il loro ossigeno, come gli acidi nitrico, clorico e bromico, ecc. possono anche alterarlo in altro modo. L' acido nitrico, per esempio, produce dell' acido ossalico, gli acidi clorico ed iperclorico producono dell' acido carbonico e dell' acido acetico; l' acido bromico forma etere acetico ed acido carbonico. Secondo le sperienze di Rouchas ottiensi un liquido rosso-scuro unendo una parte di acido nitrico fumante con 10 parti di alcool forte, riscaldando la mescolanza fino a che non si svolgono più vapori rossi e neutralizzando l' acido con un alcali. La sostanza con questo mezzo formata non è stata però convenientemente esaminata.

L' alcool si unisce anche ai *sali*. Non solo iscioglie più o men facilmente un gran numero di essi, ma con taluni sali forma composti cristallizzabili ne' quali fu l' uffizio di acqua di cristallizzazione. Per ottenere somiglianti combinazioni, fa mestieri adoperar l' alcool anidro, e de' sali perfettamente anidri. Graham che ha scoverto questo genere di combinazioni, assicura averne ottenute col cloruro calcico, co' nitrati calcico e magnesico, co' cloruri manganoso e zinchico. Ma le sue esperienze abbisognano di conferma.

Dopo l' acqua, l' alcool è il solvente più adoperato. Trattando nel 1°. tomo dell' assorbimento de' gas dai liquidi, ho riferito che ha la proprietà di assorbire i gas. La proprietà che possiede di sciogliere i corpi solidi importa meno per riguardo all' alcool che rispetto ai corpi stessi. Ho dunque, per quanto potevasi con certezza, indicato

la solubilità di ciascun corpo nell' alcool, di maniera che sarebbe inutile di ritornarvi.

La composizione dell' alcool è stata determinata da Th. de Saussure. Questo chimico con una serie di esperienze ha trovato, che gli elementi dell' alcool trovansi combinati in tale proporzione, che può considerarsi come composto di 100 parti di gas carburo diidrico (gas oliofacente) e di 63,5 parti di acqua; o, in centesimi di 61,16 del primo e di 38,84 dell' altra. Gay-Lussac ha osservato che questi pesi son tra loro nella ragione delle densità di questi corpi allo stato di gas; donde sembrava risultare che l' alcool potevasi cosiderare come un composto di volumi uguali di gas carburo d' idrogeno e di vapore di acqua. Gay-Lussac ha determinato, con esperienze, che la densità del vapore di alcool è di 1,613; la densità del vapore di acqua, aggiunta alla densità del gas oliofacente, di $0,9804 + 0,6201 = 1,6005$, dal che conchiude che questi due volumi son condensati in un solo. Duflos, Dumas, e Boullay giovine han confermata l' esattezza di questi dati con novelle analisi.

La composizione dell' alcool, in peso, è la seguente:

Carbonio	52,650	2 o	4 atomi
Idrogeno	12,896	6	12
Ossigeno	34,454	1	2

Sebben l' alcool entri in combinazione con varî corpi, nondimeno veruna delle combinazioni finora conosciute ci fa conoscere con certezza se il peso atomistico è 290,314, secondo la formola C^2H^6O o 580,728, secondo la formola $C^4H^{12}O^2$. È possibile che a somiglianza dell' ammoniaca esso entra a preferenza in combinazione ad atomi doppî, di maniera che la sua capacità di combinazione corrisponderebbe al peso atomistico doppio. Calcolando il peso atomistico dietro la sua combinazione che ha la più gran densità si trova, che un atomo di alcool $= C^2 H^6 O$, si combina con 3 atomi di acqua, proporzione che si accorda perfettamente con ciò che sappiamo sull' andamento dell' acido acetico. Se si ammette che l' alcool è composto di $C4\ H^{12}\ O^2$, la combinazione contiene, al contrario, 1 atomo di alcool e 6 atomi di acqua, proporzione che la grandezza sola dal numero di atomi di acqua rende già inverosimile.

Considerando le parti constitutive dell' alcool allo stato gassoso, troviamo che è formato di:

2 volumi di vapor di carbonio (1) = 1,6858
6 volumi di gas idrogeno . . . = 0,4128
1 volume di gas ossigeno . . . = 1,1026

$$\text{2 vol. di vapor d' alcool} = \frac{3,2012}{2} = 1,6006$$

, peso di un volume di alcoole.

(1) Il volume del carbonio gassoso, dedotto dall' ipotesi che il volume di ossido di carbonio contiene 1/2 volume di gas ossigeno e 1/2 volume di carbonio gassoso, e che 1 volume di acido carbonico contiene 1 volume di gas ossigeno e 1/2 volume di vapor di carbonio, pesa 0,8427. — B. Valerius.

Da ciò conseguita che questi 9 volumi si condensano in 2 volumi, uno de' quali è ossigeno. È possibile che l' altro sia 1 volume d' un radicale = $C^2 H^6$, ma può anche essere che il radicale occupa 2 volumi, che con 1 volume di ossigeno si condensano di 3 volumi a 2. Quest' ultimo modo di vedere è anche il più verosimile, se l' alcool è composto di maniera tale che possa essere considerato come l' ossido del radicale $C^2 H^6$, nel qual caso la formola razionale della composizione dell' alcool sarebbe $2C H^3 + O$.

Intanto questa maniera di considerare la composizione dell' alcool non è generalmente ammessa. Si considera l' alcool come una combinazione di 1 atomo di etere con 1 atomo di acqua. L' etere, del quale esporrò di quì a poco le proprietà e la composizione, ha per formola $C^4 H^{10} + O$. Dietro questa teorica la formola razionale della composizione dell' alcool è $C^4 H^{10} + O + H_2 O$ ed il suo atomo ha il peso il più alto 580,728.

Considerando le parti constitutive dell' alcool nello stato gassoso, si rileva dal peso specifico del vapore di etere, che l' alcool è composto di 1 volume di vapor d' etere e di 1 volume di vapor di acqua, senza condensazione. Questo modo di riguardare la composizione dell' alcool trova una conferma così notabile nel fatto, che nello scomporsi una combinazione neutra dell' etere con un acido mercè d' una base, non si separa etere, ma alcool, ed è d' altronde così esattamente in relazione con tutt' i fenomeni conosciuti finora di scomposizione, che i più distinti chimici de' nostri giorni l' han preferito.

Non dobbiamo per altro dissimularci che una composizione differente potrebbe aver luogo, e che altre circostanze non si accordano neppur così bene coll' ultima teorica.

Esporrò in questo luogo le ragioni che m' inducono a preferir la prima di tali teoriche, a considerar cioè l' alcool come l' ossido d' un radicale particolare e non come l' idrato d' un corpo analogo alle basi. Se l' alcool fosse una combinazione coll' acqua, bisognerebbe che quest' acqua potesse essere scacciata dalla più forte affinità d' un' altra base. L' affinità della barite per l' acqua è così distinta, che il suo idrato può tollerare il calor bianco senza perdere l' acqua; la barite intanto è incapace di toglier l' acqua all' alcool e di separarne l' etere. Non si è potuto separare il menomo vestigio di etere, in veruna delle esperienze eseguite coll' alcool e l' idrato di potassa fuso, la barite, la calce ed altri ossidi elettro-positivi. L' idrato d' una base, o la combinazione di questa coll' acqua, è una combinazione analoga ai sali, l' acqua funziona da acido, ma meno altera le proprietà primitive della base, di quel che faccia qualunque altro corpo elettro-negativo. Un gran numero di combinazioni neutre che l' etere forma con gli acidi conservano i caratteri dell' etere a segno che il meno sperimentato, che ha appreso a conoscere la proprietà dell' etere, lo prende per ispecie di etere, ma non confonderebbe mai l' alcool coll' etere. Così l' acqua, formando l' idrato di etere, modificherebbe molto più intensamente le proprietà dell' etere, che non lo fanno, per esempio, gli acidi nitroso, acetico, formico, ecc. co' quali l' etere produce delle combinazioni volatili. Questa circostanza è delle più inverosimili.

L'alcool d'un peso specifico di 0,927, cioè, l'idrato di etere il quale, mercè la sua combinazione coll'acqua, ha sofferto il più alto grado di contrazione nelle sue parti constitutive, sarebbe composto di un atomo di etere e di 7 atomi di acqua. Or questo numero relativo di atomi non solo è straordinario, ma anche inverosimile, avuto riguardo alla contrazione delle parti constitutive. Abbiam veduto, che considerando l'alcool come un ossido, queste proporzioni rientrano al contrario nelle leggi ordinarie.

Allorchè il potassio e il sodio si ossidano a scapito dell'alcool anidro, gl'idrati delle basi produconsi con isvolgimento di gas idrogeno, ma non formasi vestigio di etere, poichè riconoscerebbesi presto all'odore e volatilità sua. Questo fenomeno però sarebbe spiegabile, come vedremo più sotto, ammettendo una combinazione dell'etere con la potassa anidra. Da un'altra parte, se l'etere avesse per l'acqua un'affinità siffattamente grande da non poter essere vinta dall'affinità della barite per lo stesso corpo, occorrerebbe che questa affinità divenisse sensibile a contatto dell'acqua e dell'etere. Ma l'etere e l'acqua si sciolgono reciprocamente, e si posson separare l'uno dall'altra con la distillazione o con l'evaporazione, senza che formisi vestigio di alcoole. Vedremo in prosieguo, che lo spirito di legno, altra specie di alcool alla quale si applicano le stesse teoriche dell'alcool ordinario, può combinarsi con la barite e produrre un corpo cristallizzato. Allorchè si riscalda la combinazione fino ad un dato segno, si separa una parte di spirito di legno non alterato, ma non formasi nè etere, nè barite idrata; e quando poi si riscalda il residuo più fortemente, ottengonsi prodotti empireumatici, carbone e carbonati di barite. È chiaro che tutt'i fatti, testè citati non sono spiegabili, considerando l'alcool come idrato di etere, mentre si accordano perfettamente con la teorica, secondo la quale l'alcool è l'ossido d'un radicale particolare.

Ora che conosciamo la combinazione dell'alcool, possiamo facilmente spiegare la produzione di questi corpi mediante gli zuccheri. Un atomo di zucchero di canna anidro e 2 atomi di acqua formano 4 atomi di acido carbonico e 4 atomi di alcool, come lo mostra il calcolo seguente:

1 atomo di zucchero di canna	=	12 C	+ 20 H	+ 10 O
2 atomi di acqua	=		4 H	+ 2 O
		12 C	+ 24 H	+ 12 O
4 atomi di acido carbonico	=	4 C		+ 8 O
4 atomi di alcool	=	8 C	+ 24 H	+ 4 O
		12 C	+ 24 H	+ 12 O

1 atomo di zucchero di uva, composto, secondo Brunner, di 12 C + 24 H + 12 O si scompone esattamente in 4 atomi di acido carbonico e in 4 atomi di alcoole.

Si scorge ora perchè lo zucchero di manna, composto di 6 C + 14 H + 6 O, non si trasforma in 2 atomi di alcool e in 2 atomi di acido carbonico, giacchè 2 atomi d'idrogeno dovrebbonsi la-

lora svolgere o entrare in altra combinazione; donde segue che l' affinità di questi 2 atomi d' idrogeno preserva lo zucchero di manna dall' azion catalitica del fermento.

Numerosissimi sono gli usi dell' alcool. Allungato serve generalmente per bevanda. Si usa inoltre come combustibile e per la preparazione delle vernici; il chimico e il farmacista se ne servono per disciogliere moltissimi corpi organici ed inorganici; si usa similmente per preservare dalla putrefazione un gran numero di sostanze animali alle quali toglie l' acqua, senza della quale non posson soffrire la scomposizione putrida; finalmente si adopera in moltissime altre circostanze.

Su i mezzi per determinare la quantità d' alcool anidro contenuta nell' alcool acquoso, nello spirito di vino e nell' acquavite.

La fabbricazione dell' acquavite è ora un ramo d' industria agricola ed il commercio dell' acquavite è divenuto considerevolissimo. Affinchè il venditore possa determinare il prezzo della sua merce, ed il compratore sappia quanto dee pagarla, importa all' uno ed all' altro di potere assicurarsi quale è la quantità di alcool contenuta nell' acquavite; giacchè l' alcool constituisce la vera merce. Per conoscere ciò, si determina ordinariamente il peso specifico dell' acquavite, il che suppone che questa non contenga corpi stranieri in soluzione; avvegnachè se fosse altrimenti, non servirebbe a nulla la determinazione della densità. È dunque impossibile di saggiare in questo modo l' acquavite che contiene in soluzione degli olii volatili, dello zucchero od altre analoghe sostanze.

Ho detto di sopra che l' alcool, mescolato a differenti quantità di acqua, si contrae in proporzione ineguale e che ne' varî stati di diluzione, è ineguahmente dilatato dal calore. Non si può dunque giungere ad un risultamento esatto prendendo per base del calcolo ciò che si sa dell' alcool e dell' acqua presi separatamente.

Fino al cadere dell' anno 1827 si è adoperato in Isvezia il meto todo di assaggio inventato da Wilcke. Al principio dell' anno 1828 il governo ha fatto adottare, su la proposizione dell' Accademia delle Scienze, un modo di assaggio molto più comodo e più certo, che già trovavasi introdotto in Prussia ed in Francia. Con questo saggio si conosce immediatamente quanti centesimi di alcool anidro contiene l' acquavite saggiata, e per tale oggetto basta di determinar soltanto la temperatura dell' acquavite, e non si ha più bisogno di riscaldare questa o di raffreddarla, fino ad una data temperatura normale.

Come in commercio si misura l' acquavite e non si pesa, si è trovato vantaggioso di fare il saggio in volume e non in peso, sebbene il peso avrebbe dato un risultamento molto più esatto, e non sarebbe andato soggetto alle variazioni prodotte dalla temperatura; ma è così incomodo di pesar l' acquavite in commercio, che si è stato obbligato di trascurare la maggior esattezza che sarebbe risultata dal pesare.

Tutte le volte che si saggia l' alcool in volume, è necessario che il suo volume sia determinato ad una temperatura fissata. In Isvezia

questa temperatura era di 20° ; in Inghilerra è di 65° Fahr. , = 15°,55 centigr. In Prussia si è adottata la stessa temperatura ed in Francia quella di 15°. Or come quest' ultima è all' incirca la temperatura media alla quale si misura e si saggia ordinariamente l' acquavite , e coll' adottarla , il lavoro che Gay-Lussac ha fatto per la Francia , e che è quanto si possiede di meglio e di più proprio all' uso generale , è divenuto applicabile alla Svezia , il governo Svedese ha similmente fissato a 15° la temperatura alla quale dee esser determinato il volume dell' alcool ne' saggi dell' acquavite.

In Francia i dotti facevano uso dell' areometro di Baumè , mentre in commercio usavasi un istromento più antico, quello di Cartier. Esso era graduato dietro lo stesso principio dell' areometro di Baumé e segnava 10° nell' acqua stillata e 28° nello spirito di vino contenente 78 per 100 di alcool. Ciascun grado era uguale ad 1/18 della distanza che separa questi due punti , ed indicavano di tanto meno l'aumento della quantità di alcool , per quanto i gradi erano più elevati.

Dal 1750 usavasi in Inghilterra, per saggiare l' acquavite un areometro conosciuto col nome d' idrometro di Clarke. Questo fisico aveva costrutto tale areometro di ottone , e la aveva provveduto di pesi che potevano esser tolti e che servivano a tenere immerso il piccolo cannello che riuniva la palla superiore all' inferiore. Questi pesi corrispondevano alle variazioni di temperatura. Erasi determinato che l' acquavite di 0,316 a 60° Fahr. aveva la forza richiesta , e chiamavasi spirito di prova. S' incominciava per assicurarsi della temperatura del liquore , si caricava l' istrumento del peso che corrispondeva alla temperatura osservata e s' introduceva nel liquore. Pescava nel liquore di prova fino ad un dato punto principale , segnato sul cannello. Al disopra ed al disotto di questo punto il cannello era graduato ; i gradi al disopra ricevano il nome di *over-proof* , e quelli al disotto *under proof* ; servivano a determinare il valore dell' acquavite. Questi gradi indicavano quant' acqua bisognava aggiungere , quando l' acquavite era superiore alla prova o quanto bisognava toglierne a quella ch' era inferiore , per farle avere lo stesso grado del liquore di prova. Or questo modo di assaggio non aveva l' esattezza necessaria ed il Parlamento decretò una rivisione di questo argomento. Sir Charles Blandgen s' incaricò di questo lavoro , insieme con Gilpin , e pubblicarono le loro prime esperienze nel 1790. Molti errori vi si notarono che avrebbonsi potuti evitare ; furon dunque ripetute le sperienze , e si presero tutte le precauzioni giudicate necessarie. Questa seconda serie d' esperienze fu severamente criticata , anche prima di farla di pubblica ragione , e Gilpin ebbe la lodevole perseveranza di ricominciare per la terza volta le sue esperienze (1). Ne pubblicò il risulta-

(1) Questa terza serie d' esperienze somministrò un esempio atto a dimostrare quanto è difficile prevedere tutte le cagioni di errore che possono in simili casi presentarsi. Gilpin tenne conto di tutto ciò ch' egli e gli altri avevano osservato nelle prime sperienze e nondimanco dimenticò di prendere in considerazione la quantità di aria scacciata dai liquidi pesati e che doveva avere una influenza valutabile e variabile, anche con le pressioni barometriche diverse, perchè usava una bilancia sensibilissima. Nondimeno questa influenza è senza importanza ne' saggi destinati alle applicazioni pratiche , attesochè il peso specifico ridotto al vòto n' è appena alterato di 0,00001

mento nelle *Philosophical Transactions* pel 1794, sotto la forma di 102 specchi, i quali son serviti di base a tutto ciò che da quell' epoca si è fatto per gli assaggi dell'acquavite. Gilpin determinò le densità di diverse mescolanze di alcool à 60° Fahr., dopo di aver unito delle quantità pesate di acqua con quantità del pari pesate di alcool di 0,825. Preparò 40 mescolanze somiglianti per ciascuna temperatura, e fece una analoga serie di mescolanze per ogni cinque gradi della scala di Fahr. da + 30° a + 100° (cioè da — 1°, 11 a + 38°, 8 centigr.) Tutti i pesi fatti giungevano al numero di 600 (1).

(1) Gilpin ha determinato le densità riempiendo un piccolo matraccio di vetro a collo lungo e stretto di spirito di vino, fino ad un punto segnato sul collo, e pesando il matraccio così pieno ad una bilancia sensibilissima. La capacità del piccolo matraccio era di 2965 grani di acqua stillata, il collo aveva una lunghezza di 1,5 pollice ed un diametro di 0,25 pollice. Con questo mezzo ha egli determinato il peso specifico delle 40 mescolanze dello specchio qui appresso. Ciascuna mescolanza essendo stata pesata a 15 temperature diverse, e ciascun risultamento essendosi ottenuto col pesare almeno tre volte, il numero totale dei pesi fatti nella seconda ripetizione delle esperienze, può valutarsi a 2000.

La temperatura voluta è stata cominciata con lo spirito di vino immergendo il matraccio nell' aria fredda o nell' acqua fredda, o tenendolo con le mani o facendo uso dell' acqua calda. Dopo ciascuna operazione somigliante, si agitava il matraccio e si determinava la temperatura immergendovi un termometro. Si aggiunge poi la piccola quantità di spirito di vino trasportata dal termometro. Lo stesso spirito di vino si pesava alle 15 temperature, avendo riguardo alla distillazione del matraccio pel calore.

Indipendentemente dallo specchio seguente Gilpin ne ha dati 102 altri dedotti da questo coll' interpolazione mercè del calcolo.

Peso specifico di varie mescolanze d' alcool e di acqua a diverse temperature, l' alcool avendo una densità di 82500 a 60° Fahr., ed il peso specifico dell acqua a 60° F. essendo = 100000.

TEMPERATURA.	CENTO PARTI DI ALCOOL IN PESO E QUANTITA' DI ACQUA IN PESO.										
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
30° F.	83896	84995	85957	86825	87585	88282	88921	89511	90054	90558	91023
35	672	769	729	587	357	059	701	294	89839	345	90811
40	445	539	507	361	184	87538	481	073	617	127	596
45	214	310	277	131	86905	613	255	88849	396	89909	380
50	82977	076	042	85902	676	384	030	626	174	684	160
55	736	83834	84802	664	441	150	87796	393	88945	458	80933
60	500	599	568	430	208	86918	569	169	720	232	707
65	262	362	334	193	85976	686	337	87938	490	006	479
70	023	124	092	84951	736	451	105	705	254	88773	252
75	81780	82878	83851	710	496	212	86864	466	018	538	018
80	530	631	603	467	248	85966	622	228	87776	301	88781
85	291	396	371	243	036	757	411	021	590	120	609
90	044	150	126	001	84797	518	172	86787	360	87889	376
95	80794	81900	82877	83753	550	272	85928	542	114	654	146
100	548	657	639	513	038	031	688	302	86879	421	87915

TEMPERATURA.	CENTO PARTI D' ALCOOL IN PESO E QUANTITA' D' ACQUA IN PESO.										
	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	
30° F.	91449	91847	92217	92563	92889	93191	93474	93741	93991	94222	
35	241	640	009	355	680	92986	274	541	790	025	
40	026	428	91799	151	476	783	072	341	592	93827	
45	90812	211	584	91937	264	570	92859	131	382	621	
50	596	90997	370	723	051	358	647	92919	177	419	
55	367	768	144	502	91837	145	436	707	92963	208	
60	144	549	90927	287	622	91933	225	499	758	002	
65	89920	328	707	066	400	715	010	283	546	92794	
70	695	104	484	90847	181	493	91793	069	333	580	
75	464	89872	252	617	90952	270	569	91849	111	364	
80	225	639	021	385	723	046	340	622	91891	142	
85	043	460	89843	209	558	90882	186	465	729	91969	
90	88817	230	617	89988	342	668	90967	248	511	751	
95	588	003	390	763	119	443	747	029	290	531	
100	357	88769	158	536	89889	215	522	90805	066	.310	

TEMPERATURA.	CENTO PARTI D' ACQUA IN PESO E QUANTITA' D' ALCOOL IN PESO.									
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
30° F.	94447	94675	94920	95173	95429	95681	95944	96209	96470	96719
35	249	484	734	94988	246	502	772	048	315	579
40	058	265	547	802	060	328	602	95879	159	434
45	93860	096	348	605	94871	143	423	703	95993	280
50	658	93897	149	414	683	94958	243	534	831	126
55	452	696	93948	213	486	767	057	357	662	95966
60	247	493	749	018	296	579	94876	181	493	804
65	040	285	546	93822	099	388	689	000	318	635
70	92828	076	337	616	93898	193	500	94813	139	469
75	613	92865	132	413	695	93989	301	623	94957	292
80	393	646	92917	201	488	785	102	431	768	111

TEMPERATURA.	CENTO PARTI D' ACQUA IN PESO E QUANTITA' D' ALCOOL IN PESO.								
	45	40	35	30	25	20	15	10	5
30°	96967	97200	97418	97635	97860	98108	98412	98814	99334
35	840	086	319	556	801	076	397	804	344
40	706	96967	220	472	737	033	373	795	345
45	563	840	110	384	666	97980	338	774	338
50	420	708	96995	284	589	920	293	745	316
55	272	575	877	181	500	847	239	702	284
60	122	437	752	074	410	771	176	654	244
65	95962	288	620	96959	309	688	106	594	194
70	802	143	484	836	203	596	028	527	134
75	638	95987	344	708	086	495	97943	454	066
80	467	826	192	568	96963	385	845	367	98991

Posteriormente Atkin e Syke migliorarono considerevolmente il modo di assaggio usitato in Inghilterra, ma come tali miglioramenti si riferiscono unicamente al liquor di prova degl' Inglesi, e la loro descrizione è molto complicata, non ne fo menzione.

In Prussia, Richter aveva incominciato a fabbricar de' pesaliquori, che indicavano il peso specifico dell' acquavite, paragonando poi il risultamento così ottenuto con uno specchio che indicava quanto per 100 di alcool conteneva il liquore dietro la sua densità. Ma come questo modo di assaggio adoperato in commercio, e nella fissazione del balzello, riguardo al quale facevasi uso di misurare, abbisognava di calcoli, il governo incaricò l' Accademia delle scienze di Berlino d' indagare i principî d' un modo di assaggio sicuro e commodo. L' esecuzione di tal lavoro fu affidata a Tralles. Egli prese per base di queste determinazioni i risultamenti ottenuti da Gilpin, e passò dalla valutazione in centesimi in peso a quella in centesimi in volume, prendendo dell' alcool a 60° Fahr., il quale, paragonato all' acqua alla stessa temperatura, aveva una densità di 0,7946, o di 0,7939, quando si paragonava quest' alcool a 60° coll' acqua al massimo di densità. L' alcool di Gilpin di 0,825 doveva allora esser composto, in peso di 0,892 di alcool e di 0,108 di acqua, o di 92,6 per cento del suo volume di alcool anidro. Negli specchi seguenti calcolati da Tralles, la densità del liquore spiritoso, alla temperatura indicata, è paragonata a quella dell' acqua supposta al suo massimo (1).

(1) Per passare dallo specchietto di Gilpin agli specchietti I e II di Tralles è bisognato fare una correzione: 1° per l' alcool normale di Gilpin che non era anidro; 2° per le densità che è stato necessario riferire a quella dell' acqua al massimo; e 3° per la riduzione de' pesi in volumi.

1) *Riduzione dello spirito di vino di Gilpin in alcool di Tralles.* Sia *a* una quantità di spirito di vino in peso indicata nello specchio di Gilpin. Poichè 100 parti di spirito di vino di Gilpin contengono 89,2 parti ponderabili dell' alcool di Tralles, *a* parti del primo conterranno 0,892 *a* parti del secondo.

Lo specchio seguente indica le quantità di alcool in centesimi del volume di un liquore, la cui densità corrisponde ai pesi specifici indicati nella seconda colonna, e determinati alla temperatura normale adottata per questi calcoli, cioè a 60° Fahr. o a + 15°, 55 centigradi.

2) *Correzione delle densità.* Sia d la densità di uno spirito di vino indicata nello specchio di Gilpin δ la densità corretta che si ricerca, P il peso d'un litro di questo spirito di vino alla temperatura che si considera, π il peso assoluto d'un litro d'acqua a 60° F., e p il peso d'un litro di acqua al massimo di densità. Noi avremo $d = \frac{P}{\pi}$, e $\delta = \frac{P}{p} = \frac{d\pi}{p}$.

3) *Riduzione de' pesi in volumi.* Sia P, V ed S il peso, il volume, le densità d'uno spirito di vino, e p, v ed s il volume, e la densità dell' alcool assoluto, contenuto in questo spirito di vino. Noi avremo $P = VS$ e $p = vs$, donde $\frac{p}{P} = \frac{v}{V} \cdot \frac{s}{S}$ e $\frac{v}{V} = \frac{p}{P}\,\frac{S}{s}$. Se V e P sono = 100 ne seguirà $v = p\,\frac{S}{s}$. Reciprocamente se si volesse passare dalle valutazioni in volumi alle valutazioni in peso si prenderebbe la formola $p = v\,\frac{S}{s}$.

Indipendentemente da questi calcoli, Tralles ha dovuto fare delle interpolazioni per avere de' numeri intieri e quali li abbisognavano pe' suoi specchietti. Queste interpolazioni delle quali vi son vari esempi nel testo, si fanno come fossero logaritmi, sostituendo alla proposizione: *le differenze de' numeri son tra loro come le differenrenze de' logaritmi*, la proposizione seguente; *le differenze delle densità son tra loro come le differenze delle quantità di alcool che corrispondono a queste densità* — B. Valerius.

SPECCHIETTO I.

Alcool in centesimi di volume	Densità del liquore a + 60° Fahr. = 15°, 55 Cels.	Differenza tra le densità.	Alcool in centesimi di volume	Densità del liquore a + 60° Fahr. = 15°, 55 Cels.	Differenza tra le densità.	Alcool in centesimi di volume	Densità del liquore a + 60° Fahr. = 15°, 55 Cels.	Differenza tra le densità.
0	0,9991	15	34	0,9596	13	68	0,8941	24
1	9976	15	35	9583	13	69	8917	24
2	9961	14	36	9570	13	70	8892	25
3	9947	14	37	9556	14	71	8867	25
4	9933	14	38	9541	15	72	8842	25
5	9919	13	39	9526	15	73	8817	25
6	9906	13	40	9510	16	74	8791	26
7	9893	12	41	9494	16	75	8765	26
8	9881	12	42	9478	16	76	8739	26
9	9869	12	43	9461	17	77	8712	27
10	9857	12	44	9444	17	78	8685	27
11	9845	11	45	9427	17	79	8658	27
12	9834	11	46	9409	18	80	8631	27
13	9823	11	47	9391	18	81	8603	28
14	9812	10	48	9373	18	82	8575	28
15	9802	11	49	9354	19	83	8547	28
16	9791	10	50	9335	19	84	8518	29
17	9781	10	51	9315	20	85	8488	30
18	9771	10	52	9295	20	86	8458	30
19	9761	10	53	9275	20	87	8428	30
20	9751	10	54	9254	21	88	8397	31
21	9741	10	55	9234	20	89	8365	32
22	9731	11	56	9213	21	90	8332	33
23	9720	10	57	9192	22	91	8299	33

24	9710	10	58	9170	22	92	8265	34
25	9700	11	59	9148	22	93	8230	35
26	9689	10	60	9126	22	94	8194	36
27	9679	11	61	9104	22	95	8157	37
28	9668	11	62	9082	22	96	8118	39
29	9657	11	63	9059	23	97	8077	41
30	9646	12	64	9036	23	98	8034	43
31	9634	12	65	9013	23	99	7988	46
32	9622	13	66	8989	24	100	7939	49
33	9609	13	67	8965	24			

La terza colonna indica le differenze tra le densità che si seguono (1). Questo dato permette di calcolare la quantità di alcool contenuta in un liquore la cui densità a 15°, 55 è intermedia tra i due numeri indicati negli specchietti. Supponiamo che la densità del liquido spiritoso sia di 0,9260, ciò che indica una quantità di alcool intermedia tra 53 e 54 per 100. Il numero più grande che più si approssima a 0,9260 è 0,9275, che corrisponde a 53 per 100. Se se ne sottrae 0,9260 rimane 15. La differenza tra la densità 53 e 54 per 100 di alcool, è 21 secondo lo specchietto. È chiaro che se questo numero fa conoscere l' aumento 1 per 100, si trova inseguito quanto indica 15, giacchè 21 : 100 :: 15 : 0,71; donde segue che quest' acquavite contiene 53,71 per 100 di alcool. Se non vuolsi far uso di decimali, il numero 15 diventa il numeratore d' una frazione della quale 21 è il denominatore, e la quantità di alcool contenuta nell' acquavite è allora 53 $\frac{15}{21}$ per 100.

Se trattasi, al contrario, di determinare la quantità di alcool in peso contenuta in 100 parti di acquavite, si moltiplica il volume dell' alcool per 0,7939, ed allora il numero che esprime la densità dell' alcool sta al prodotto di questa moltiplicazione come 100 al numero cercato. Nell' esempio precedente si avrà 53,71 $\times$ 0,7939 = 42,64 e 0,9260 : 0,4264 :: 100 : 46; dal che segue che quest' acquavite contiene 0,46 del suo peso di alcool e che 0,54, o ciò che manca per 100 parti, è acqua.

Ma quando si valuta la forza de' liquori spiritosi non è sempre facile di portarli uniformemente ed in tutta la loro massa alla temperatura normale determinata dagli specchietti; sarebbe dunque comodissimo di aver degli specchietti simili per ciascun grado termometrico che può presentarsi in questi assaggi; avvegnachè, quando la temperatura è al di sotto di 15°,55 o 60° Fahr. l' acquavite ha una densità più grande, e quando è al di sopra ha una densità minore. Per ovviare a questo inconveniente, Tralles ha calcolato i due specchi seguenti (II e III), uno de' quali fa conoscere il cambiamento reale che soffre la densità dell' acquavite da 5 in 5 gradi Fahr. Ed in questo ha egli fatto le correzioni necessarie per la variazione del volume dell' istromento di vetro che s' immerge nell' acquavite, o nel quale si mette l' acquavite per pesarla.

Lo specchietto II indica i mutamenti di densità che soffre l' acquavite per l' azion del calore, fatta la correzione per la dilatazione del vetro.

(1) Queste differenze non crescono uniformemente, e perchè la serie è realmente irregolare, e perchè i numeri ricevuti in questi specchietti sono stati abbreviati come si pratica pe' decimali, quindi n' è risultato che alcuni numeri son divenuti alquanto maggiori, ed altri alquanto minori de' numeri precisi; ma i valori di queste differenze son sempre tali, che non possono avere veruna essenziale influenza su l' esattezza de' risultamenti de' quali si ha bisogno, allorchè si fa uso di questi specchietti.

SPECCHIETTO II.

Alcool in centesimi di volume	Densità a + 60° F.	Numeri che aggiunti alla densità fan conoscere il peso specifico del liquido alla temperatura indicata nella colonna.					
		+ 55°	50°	45°	40°	35°	30°
0	0 9991	4	7	9	9	9	7
5	9919	4	7	9	10	10	9
10	9857	5	9	12	14	15	15
15	9802	6	12	17	21	23	25
20	9751	8	16	23	29	35	39
25	9700	10	21	31	39	48	56
30	9646	13	26	39	51	62	73
35	9583	16	31	46	61	75	89
40	9510	18	35	52	70	87	103
45	9427	19	39	57	76	94	112
50	9355	20	40	60	80	99	118
55	9234	21	42	63	84	104	124
60	9126	22	43	65	86	107	127
65	9013	22	45	67	88	109	130
70	8892	22	45	68	90	112	133
75	8765	23	46	68	91	113	135
80	8631	23	47	70	92	115	137
85	8488	23	47	70	93	116	139
90	8332	24	48	71	94	117	140

SEGUITO DELLO SPECCHIETTO II

Alcool in centesimi di volume	Densità a 60° Fahr.	Numeri che sottratti dalla densità, dan la densità del liquido in gradi del numero indicato nella colonna.							
		65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
0	0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
5	9919	5	11	18	25	33	42	51	62
10	9857	6	13	20	29	37	47	57	68
15	9802	7	15	25	34	44	55	67	79
20	9751	9	19	30	41	53	66	79	93
25	9700	11	24	36	50	63	78	93	109
30	9646	14	28	43	59	75	91	108	125
35	9583	17	33	50	68	86	104	122	141
40	9510	18	37	56	75	94	114	134	154
45	9427	20	40	60	80	101	122	143	164
50	9335	21	42	63	84	106	128	150	173
55	9234	22	43	65	87	109	132	155	178
60	9126	22	44	67	90	113	136	159	183
65	9013	22	45	68	92	115	138	162	187
70	8892	23	46	69	93	117	141	165	190
75	8765	23	46	70	94	119	143	167	192
80	8631	23	47	71	96	120	144	169	194
85	8488	24	48	72	96	121	145	170	195
90	8332	24	48	72	97	121	146	171	196

Questo specchietto è di poca utilità nell' assaggio dell' acquavite, ma come indica i veri cambiamenti di volume prodotti dai cambiamenti di temperature cagionati dalle diverse mescolanze, offre un' importanza scientifica, per il che l' ho in quest' opera riferito.

L' altro specchietto fa conoscere i cambiamenti di densità tali quali si mostrano immediatamente, quando si pesa l' acquavite in vaso di vetro, o mercè un areometro di vetro che vi s' immerge (1). Fa dunque mestieri ricordarsi non convenire questo specchietto se non pe' casi, nei quali si pesa l' acquavite immergendovi un pezzo solido di rame o un areometro di questo metallo (2). Tale specchietto è il seguente.

(1) O, in altri termini, quando si pesa l' acquavite in un fiasco, o vi si immerge un areometro di vetro.

(2) Quando il volume dell' areometro, in seguito della dilatazione prodotta in esso dal calore, diventa maggiore, questo strumento che deve sempre surrogare un volume di spirito di vino uguale al suo peso, s' immerge meno nel liquido, ed indica per conseguenza un peso specifico maggiore; ed egli è facile comprendere che se il volume dell' areometro divenisse un certo numero di volte più grande o più piccolo, la densità indicata aumenterebbe o diminuirebbe nella medesima ragione. Ora la dilatazione del vetro per ciascun grado del termometro centigrado è di $\frac{1}{38700}$; e come lo 0° di questo termometro corrisponde a 32° F. e che 100° C. = 180° F,, ciascun grado F. = $\frac{1}{1,48}$ C., e la dilatazione del vetro per ciascun grado F. = $\frac{1}{38700 \times 1,48} = k$. Se dunque v indica il volume dell' areometro a 60° F., questo volume diverrà $v\,(1 \pm kt)$ ad una temperatura t, il segno + riferendosi ad una temperatura superiore ed il segno — ad una temperatura inferiore a 60°. Per conseguenza se d indica la densità d' uno spirito di vino a 60°. F., questa densità sarà $d\,(1 \pm kt)$ alla temperatura t, avuto riguardo soltanto alla dilatazione o restringimento del vetro. Il secondo specchietto di Tralles presenta le densità assolute, val dire le densità quali osserverebbonsi con un istrumento il quale a tutte le temperature occuperebbe lo stesso volume che a 60° Fahr. Per conseguenza per passare dal II al III° specchietto che presenta le densità osservate o relative, fa mestieri moltiplicare tutte le densità dello specchietto II per $(1 \pm kt)$. — B. Valerius.

SPECCHIETTO III.

Alcool per 100	TEMPERATURA.					
	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759
25	9752	9745	9737	9729	9720	9709
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527
45	9535	9518	9500	9482	9464	9445
50	9449	9431	9413	9393	9374	9354
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787
80	8764	8743	8721	8699	8676	8653
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355

Alcool per 100	TEMPERATURA.					
	60° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
0	9991	9987	9981	9976	9970	9962
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9723	9713	9701
25	9700	9690	9678	9666	9653	9640
30	9646	9633	9619	9605	9590	9574
35	9583	9567	9551	9535	9518	9500
40	9510	9493	9474	9456	9438	9419
45	9427	9408	9388	9369	9350	9329
50	9335	9315	9294	9274	9253	9232
55	9234	9213	9192	9171	9150	9128
60	9126	9105	9083	9061	9039	9016
65	9013	8992	8969	8947	8924	8901
70	8892	8870	8847	8825	8801	8778
75	8765	8743	8720	8697	8673	8649
80	8631	8609	8585	8562	8538	8514
85	8488	8465	8441	8418	8394	8370
90	8332	8309	8285	8262	8238	8214

Facendo uso dei due specchietti precedenti posson presentarsi due calcoli di facile esecuzione, a) il primo si presenta quando la temperatura osservata coincide con una di quelle indicate nello specchietto senza coincidervi la densità trovata: si tratta allora di cercare col calcolo la quantità di alcool che corrisponde alla densità osservata. Un esempio renderà la cosa chiarissima. Supponiamo che la temperatura dell' acquavite sia di 50° Fahr. e che la sua densità sia di 0,8980. Se noi cerchiamo nello specchietto, alla temperatura di 50°, troviamo la sua densità tra quelle che corrispondono ai titoli 65 e 70. Si sottrae allora la densità osservata dal numero più grande che vi si avvicina, cioè dal numero che corrisponde a 65 per 100. Questo numero è 0,9056 e quando se ne sottrae 0,8980, rimane 76. Prendiamo allora la differenza di densità tra l' alcool a 65 e quello a 70 per 100, differenza la quale è 0,9056 — 0,8936 = 120. Or, come questi 120 indicano 5 per 100, si tratta di saper quanto daranno 76. La risposta è 120 : 5 :: 76 : 3,89; quest' ultimo numero fa conoscere la quantità di alcool che contiene l' acquavite al di là di 65 per 100; donde risulta che il suo valore reale è di 68,89 per 100. b) Il secondo caso è quello nel quale la temperatura cada ne' gradi segnati negli specchietti, e nel quale trattasi di calcolare il titolo dell' acquavite secondo la temperatura e la densità osservate. Un esempio servirà a spiegar meglio la regola. Ammettiamo che la temperatura dell' acquavite sia di 78° F. e la sua densità di 0,9360. Se si paragonano questi numeri con quelli che trovansi nelle colonne al di sotto di 75° e di 80° Fahr., subito si scorge e senz' altro calcolo, che il titolo dell' acquavite è di 40 a 45 per 100. Si tratta ora di sapere qual sarebbe la densità dell' acquavite contenente 40 o 45 per 100 di alcool a 78. A tal quistione si risponderà nel modo seguente. Si prende la differenza tra i due numeri che corrispondono ai gradi 75 e 80 a 40 per 100. Questa differenza è 0,9456 — 0,9138 = 18, numero che indica che la densità è diminuita di 18 per una elevazione di temperatura di 5°; ma 78 supera di 3 75; da ciò segue che 5 : 18 :: 3 : 10, 8. Se si sottrae 10,8 dal numero che indica la densità dell' alcool a 40 per 100 a 75°, ottiensi la densità dell' alcool a 40 per 100 a 78°. Questi numeri sono 0,9456 — 10,8 = 0,94452. Della stessa maniera si trova che l' alcool a 45 per 100 ha, a 78°, una densità di 0,93576; giacchè 0,9369 — 0,935019=5,19 e 5 : 19 :: 3 : 11,4. Dopo di aver trovato che a 78° la densità dell' alcool a 40 per 100 è di 0,9445, e che quella dell' alcool a 45 per 100 è di 0,9348 (sopprimendo la quinta decimale) si farà lo stesso calcolo, come nell' esempio precedente; si sottrarrà dunque il numero che esprime la densità osservata dal numero più grande, che corrisponde a 40 per 100, ciò che dà 0,9445 — 0,9360 = 85, e si sottrarrà similmente il numero che esprime la densità dell' alcool a 45 per 100 da quello che corrisponde a 40 per 100, cioè 0,6445 — 0,9358 = 87; ma 87 : 5 :: 85 : 4, 9; ciò che aggiunto a 40 indica che l' acquavite contiene 44,9 per 100 di alcool.

Ne' casi ne' quali si vorrà adoperare, per queste determinazioni, un areometro di ottone, si può far uso dello specchietto seguente di riduzione, nel quale i numeri posti al di sotto di quelli che in-

dicano la temperatura debbonsi *sottrarre* dalla densità, quando la temperatura è al di sotto di 60°, ed *aggiungere* alla densità, se è al di sopra. Per la temperatura di 60° non debbonsi fare correzioni.

Gradi Fahrenheit	30°	35°	40°	45°	50°	55°
Numeri da sottrarre . .	— 5	— 4	— 3	— 2	— 2	— 1
Gradi Fahrenheit	65°	70°	75°	80°	85°	
Numeri da aggiungere. .	+ 1	+ 2	+ 2	+ 5	+ 4	

Gli specchietti precedenti posson servire a risolvere questa quistione. *Quanto per 100 di alcool contiene un volume dato di acquavite, la cui temperatura è di 60° F.* ? Ma se l'acquavite, quando si misura e si saggia, si trova ad una temperatura di 80°, il risultamento ottenuto non indica il suo titolo che in centesimi del volume che avrebbe quando si ridurrebbe la sua temperatura a 60°, ma per nulla in centesimi del suo volume ad 80°. Se, per esempio, si misura dell' acquavite a 49 1/4 per 100 una volta in una cantina ad una temperatura di 40° F. (9° centig.) ed un' altra volta quando si scarica dalle navi o dalle vetture, in un bel giorno di state, e che ha una temperatura di 80° F. (26 3/4 centigr.), si vedrà in quest' ultimo caso, che vi è un aumento di volume equivalente a 14 litri per 1000; in conseguenza l'acquavite sembrerà contenere 6,9 litri di alcool di più. È dunque necessario tenersi in tutti questi casi ad una temperatura normale, determinata, non solo nel fare il saggio ma anche quando si misurerà l'acquavite. In quest' ultimo caso non sarebbe possibile di riscaldare o raffreddar l' acquavite; diventa allora urgente di calcolare il volume che occuperebbe alla temperatura normale, secondo quello che occupa ad un' altra temperatura. Prendiamo come esempio del calcolo che dovrà farsi l' acquavite che contiene 49,25 per 100 di alcool a 60° e che si trova a 75°.

Noi cercheremo la sua densità nello specchio I, e troveremo per 49 per 100 0,9354. Per determinare la densità corrispondente all' eccesso di 0,25 per 100, agiremo come segue. Come lo specchio indica che ad un aumento di 1 per 100 nella quantità di alcool contenuto nell' acquavite corrisponde una diminuzione di densità di 19, ne segue che 100 : 19 :: 0,25 : 4,75, che sottratto da 0,9354 (diminuendo al solito la decimale) danno 0,9340. Questo numero indica la densità corrispondente alla temperatura di 60°. Per ridurla, secondo lo specchietto II alla densità corrispondente a 75, si cercano i numeri che corrispondono a 45 e a 50 per 100; la differenza tra questi numeri è 63 — 60 = 3; questi 3 corrispondono a 5 per

100 e si ha : 5 per cento : 3 :: 4,25 : 2,55. Questi 2,55 aggiunti a 60 (che corrispondono a 45 per 100) danno per 49,25 per 100 62,55, numero che si sottrae da 0,9349. Ottiensi così (diminuendo al solito la decimale) 0,9276 = alla densità dell' acquavite a 49,25 per 100 a 75°. Si dirà allora : il numero che esprime la densità a 75° sta al numero che esprime la densità a 60°, come il numero de' litri misurati a 75° sta al numero de' litri cercato per la temperatura di 60°, di fatto se il numero de' litri è uguale a 1000 si ha, 0,9349 : 0,9276 :: 1000 : 992,2. Ma se 1000 litri a 60° contengono 492,5 litri d' alcool anidro, 992,2 ne conterranno 488,6.

Gli specchietti IV seguenti fan conoscere la quantità reale di alcool in centesimi del volume ed alla temperatura di 60°, che contiene il liquore alla temperatura alla quale si fa l' esperienza (1).

Sebbene i calcoli citati non sieno difficili a farsi e rientrano nelle regole più comuni, si son renduti superflui con un altro specchietto che contiene i calcoli belli e fatti, e che, per conseguenza, fa veder quanto per 100 del suo volume il liquore, alla temperatura alla quale si fa il saggio, contenga d' alcool misurato a 60°. Così nello specchietto IV, trovasi immediatamente il risultamento dell' ultimo calcolo, del quale ho riferito un esempio.

La riduzione di che abbisogna l' uso degli strumenti di rame (*v.* più sopra) si applica similmente a questo specchietto, che devesi d' altronde adoperare secondo i precetti dati per lo specchietto III.

(1) Consideriamo uno spirito di vino, che alla temperatura *t* abbia una densità relativa alla quale secondo lo specchietto III, corrisponde un contenuto *c* di alcool sopra 100; e sia *v* il volume dello spirito di vino misurato alla temperatura *t*. Bisogna ridurre questo volume a quel che sarebbe a 60° F. Per ciò fare si cercheranno mediante lo specchietto II, le densità di uno spirito a *c* dell' alcool per la temperatura 60° e *t*. A rigore bisognerebbe tener conto della dilatazione del recipiente cioè prendere le densità relative in luogo dell' assolute; ma l' errore che risulterebbe da questa omissione è poco significante. Sieno D e *d* queste densità; si troverà la quantità *x*, alla quale si ridurrà il volume *v*, passando dalla temperatura *t* a 60° F., per la proporzione $D : d :: v : x = v \frac{d}{D}$. Egli è da questa quantità che bisogna prendere *c* centesimi i quali ci daranno $v\, c \frac{d}{D}$. Così per passare dallo specchietto III al IV fa mestieri moltiplicare i contenuti di alcool *c* per *d*, indi fare i necessari passaggi.

Sia V_{60} il volume di uno spirito di vino a 60° F., V_t il volume di questo spirito di vino alla temperatura *t*, e v_{60} il volume di alcool a 60° F. contenuto in questo spirito di vino. Posto ciò gli specchietti II e III di Tralles danno la ragione $\frac{v_{60}}{V_{60}}$ conoscendosi per lo specchietto II, il peso specifico assoluto, e per lo specchietto III il peso specifico relativo. Lo specchietto IV poi mediante la densità relativa, dà la ragione $\frac{v_{60}}{V_t}$. E $\frac{v_{60}}{V_{60}}$ rappresenterà la *forza* dello spirito di vino, come $\frac{v_{60}}{V_t}$ la sua *ricchezza*. — B. VALERIUS.

SPECCHIETTO IV.

Quantità di alcool in centesimi	TEMPERATURA					
	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759
25	9753	9746	9738	9729	9720	9709
30	9717	9707	9695	9684	9672	9659
35	9671	9658	9644	9629	9614	9599
40	9615	9598	9581	9563	9546	9528
45	9544	9525	9506	9486	9467	9447
50	9460	9440	9420	9399	9378	9356
55	9368	9347	9325	9302	9279	9256
60	9267	9245	9222	9198	9174	9150
65	9162	9138	9113	9088	9063	9038
70	9046	9021	8996	8970	8944	8917
75	8925	8899	8873	8847	8820	8792
80	8798	8771	8744	8716	8688	8659
85	8663	8635	8606	8577	8547	8517
90	8517	8486	8455	8425	8395	8363

SEGUITO DELLO SPECCHIETTO IV.

Quantità di alcool in centesimi	TEMPERATURA					
	60° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
0	9901	9987	9981	6970	9970	9962
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9776	9771	9761
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9700	9690	9678	9665	9652	9738
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9335	9313	9290	9267	9244	9221
55	9234	9211	9187	9163	9139	9114
60	9126	9102	9076	9051	9026	9000
65	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	8892	8866	8839	8812	8784	8756
75	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8631	8602	9573	8544	8514	8483
85	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Molto spesso si è nel caso di *diluire l' acquavite fino a che si porti ad un titolo inferiore determinato*. Per giungere ad un risultamento sicuro, fa mestieri di un calcolo precedente assai facile a farsi. Per questa operazione bisogna impiegare degli specchietti ne' quali le quantità di alcool sieno indicate in centesimi di peso, perchè vedesi allora immediatamente quale è il peso dell'acqua che deesi aggiungere all'alcoole. Per ottenere ciò si riducono i centesimi di volume in centesimi di peso, secondo il metodo indicato di sopra, e quel che manca per giungere a 100 è uguale alla quantità d' acqua in peso contenuta nell' acquavite. Esempio: Si ha dello spirito di vino a 77 per cento, che, col diluirlo, si vuole trasformare in acquavite a 49 per cento. Si trova allora mediante un calcolo, che sarebbe inutile riferire, che 77 centesimi in volume corrispondono a 70 centesimi d'alcool e 30 centesimi di acqua in peso, e che 49 centesimi in volume corrispondono a 41,5 d' alcool e 58,5 d' acqua in peso, e dietro ciò si avrà 41,5 : 58,5 :: 70 : 98,65. Ma nello spirito di vino più forte, 70 parti di alcool in peso sono combinate con 30 parti di acqua in peso; perciò se si deducono queste 30 parti da 98,65, rimangono 68,65 parti per l' acqua pura che vi si deve aggiungere. Queste parti in peso debbonsi ridurre in centesimi del volume dello spirito di vino più forte, affinchè non si abbia il bisogno di pesarla, e che si possono misurare. A tale oggetto si moltiplichi la densità dello spirito di vino che vuolsi diluire, pel peso dell' acqua, e si divida il prodotto per la densità dell' acqua, ciò che fa in questo caso, $\frac{0,8712 \times 68,65}{0,9991} = 59,9$ o 100 litri di spirito di vino a 77 per 100 debbono essere diluite di 59,9 litri di acqua per dare dell'acquavite a 49 per 100. Ma, in questo caso, non ottengonsi 159,9 litri di acqua, perchè la mescolanza si restringe. Per conoscere il volume della mescolanza, si moltiplica il volume dello spirito di vino che vuolsi diluire pel numero che indica i centesimi di alcool che contiene in volume, e si divide il prodotto pel numero che indica i centesimi di alcool, che contiene dopo di essere stato allungato; ciò che dà, in questo caso, $\frac{100 \times 77}{49} = 157,14$; d' onde scorgesi che vi è stato un ristringimento da 159,9 litri a 157,14. Se vuolsi ottenere una quantità determinata d' acquavite, allungando con acqua lo spirito di vino più forte, e si desideri conoscere la quantità di spirito di vino necessaria per produrre questa quantità d' acquavite, si moltiplica il volume dell' acquavite che vuolsi ottenere pel numero che indica la quantità di alcool in centesimi che dee contenere tale acquavite, e si divide il prodotto pel numero che indica la quantità di alcool in centesimi contenuta nello spirito di vino che si vuole allungare. Se si ha, per esempio, dello spirito di vino a 75 per 100, e che voglia adoperarsi per ottener 50 litri d' acquavite a 49 per 100, si farà il calcolo seguente: $\frac{50 \times 49}{75} = 32,67$. Bisogneran dunque 32 2/3 litri di spirito di vino a 75 per 100.

Talvolta fa mestieri allungar dello spirito di vino con acquavite che contiene troppo poco alcool per poterlo vendere. Si tratta, pogniam caso

di aver dell'acquavite a 49 per 100, mescolando dello spirito di vino a 77 per 100 con acquavite a 25 per 100. Si riducono allora tutti e tre in centesimi di peso; abbiam veduto che i due primi contengono 70 e 41,5 per 100 di alcool in peso: 25 centesimi in volume corrispondono a 20,46 centesimi in peso. Nell' acquavite che si vuol ottenere, il peso dell' alcool sta a quello dell' acqua come 41,5 a 58,5. Per trovar quindi quanta acqua in eccesso contiene l'acquavite più debole si fa il calcolo seguente: 41,5 : 58,5 :: 20,46 : 28,84. Sottraendo questi 28,84 da 79,54, che è la quantità di acqua contenuta nell' acquavite più debole, si trova 79,54 — 28,84 = 50,7, che è il peso dell' acqua eccedente. Si cerca quindi quant' acqua bisogna per portare lo spirito di vino al grado conveniente di diluzione, e si trova, nell' esempio precedente che questa quantità è di 68,65 per 100 del peso dello spirito di vino. Si dice allora: Se 100 parti di spirito di vino più debole contengono 50,7 per 100 di acqua in eccesso, quale sarà la quantità di questo stesso spirito di vino che conterrà 68,65 di acqua? Si giunge così alla proporzione 50,7 : 100 :: 68,65 : 135,4; d'onde risulta che bisognano 135,4 parti dello spirito di vino più debole per allungare 100 parti dello spirito di vino più forte. Per ridurre in volumi questi pesi, si moltiplica il peso dell' acquavite più debole per la densità dello spirito di vino più forte, e si divide il prodotto per la densità dell' acquavite più debole, ciò che fa $\frac{135,4 \times 0,8712}{0,9700} = 121,61$, quindi ne segue che 100 litri di spirito di vino di 77 per 100 esigono 121,61 litri di acquavite a 25 per 100 per esser trasformati in acquavite a 49 per 100. Per trovare il suo volume, si sommano le quantità in peso de' liquori mescolati, e si divide la somma per la densità della mescolanza ottenuta, ciò che si fa con la proporzione seguente : 100 : 135,4 :: 0,8712 : I, 1796. I due ultimi numeri di questa proporzione indicano i pesi relativi, il volume dello spirito di vino più forte essendo uguale a 100. Ma $87,12 + 117,96 = 205,08$ e $\frac{205,08}{0,9317} = 219,24$: ne risulta che la mescolanza si è ristretta da 221,61 a 219,24.

I dati precedenti sono per così dire la parte razionale degli assaggi dell' acquavite, relativi alla quantità di alcool che contiene ed al modo di allungarla; ne ho trattato perchè coloro che si occupano dello studio della chimica debbono aver familiari tali calcoli. Nondimeno v' ha un metodo che rende tutti questi calcoli superflui, e mercè del quale si può raggiungere lo scopo che uno si propone, senza conoscere i principî scientifici che servono di base a questi saggi. Questo metodo consiste ad adoperare un pesaliquore che invece di esser graduato secondo la densità, lo sia secondo la quantità di alcool in centesimi del volume. I dati che somministra un simile istromento non son però esatti se non alla temperatura alla quale è stato graduato: ma se nello specchio IV, si sostituiscono ai numeri che denotano i pesi specifici quelli che esprimono i centesimi di alcool corrispondenti e misurati a 60° Fahr., non deesi inseguito fare altro calcolo che per gl' intervalli, e se si calcolano questi per ciascun grado e per ciascun centesimo, si può, coll' istrumento in discorso, e coll' ajuto degli specchietti, far di meno di qualunque calcolo.

Quest' areometro è costrutto e comprovato secondo lo specchio seguente, calcolato da Tralles, ed al quale lo specchio I serve di base.

Lo specchio V indica le lunghezze relative del fusto dell' areometro che corrispondono ai diversi titoli di alcool a 60° Fahr. o a 15°,55 centigradi.

SPECCHIETTO V.

Alcool in centesimi di volume	Lunghezza della parte immersa del fusto.	Distanza tra ciascun grado centesimale.	Alcool in centesimi di volume.	Lunghezza della parte immersa del fusto.	Distanza tra ciascun grado centesimale.	Alcool in centesimi di volume.	Lunghezza della parte immersa del fusto.	Distanza tra ciascun grado centesimale.
0	9	0	34	420	13	68	1184	30
1	24	15	35	434	14	69	1215	31
2	39	15	36	449	15	70	1246	31
3	54	15	37	465	16	71	1278	32
4	68	14	38	481	16	72	1310	32
5	82	14	39	498	17	73	1342	32
6	95	13	40	515	17	74	1375	33
7	108	13	41	533	18	75	1409	34
8	121	13	42	551	18	76	1443	34
9	133	12	43	569	18	77	1478	35
10	145	12	44	588	18	78	1514	36
11	157	12	45	608	20	79	1550	36
12	169	12	46	628	20	80	1587	37
13	180	11	47	648	20	81	1624	37
14	191	11	48	669	21	82	1662	38
15	202	11	49	690	21	83	1701	39
16	213	11	50	712	22	84	1740	39

17	224	11	51	735	23	85	1781	41
18	235	11	52	758	23	86	1823	42
19	245	10	53	782	24	87	1866	43
20	256	10	54	806	24	88	1910	44
21	266	10	55	830	24	89	1955	45
22	277	11	56	854	24	90	2002	47
23	288	11	57	879	25	91	2050	48
24	299	11	58	905	26	92	2099	49
25	310	11	59	931	26	93	2150	51
26	321	11	60	957	26	94	2203	53
27	332	11	61	984	27	95	2259	56
28	344	12	62	1011	27	96	2318	59
29	355	11	63	1039	28	97	2380	62
30	367	12	64	1067	28	98	2447	67
31	380	13	65	1096	29	99	2519	72
32	393	13	66	1125	29	100	2597	78
33	407	14	67	1154	29			

Per far servir questo specchio alla costruzione d' un areometro, fa mestieri aver prima due liquidi che sieno a 60° Fahr., e che contengano una quantità di alcool determinata con esattezza. Uno di questi liquidi può essere acqua stillata pura. Se uno, per esempio, è acqua e l' altro acquavite a 40 per 100, si segnano i punti ne' quali si ferma l' istromento in questi due liquidi. Lo specchio mostra poi che se si divide l' intervallo tra i due punti in 691 parti (700—9=691) ottiensi, aggiungendovi 22 parti simili, il punto che segna 50 per 100, ed aggiungendovi 23 altre parti quello che segna 51 per 100 e così di seguito. Se, come scorgesi nello specchio, si segnano 9 parti simili al di sotto del punto 0°, ch' è quello ove l' istromento si arresta nell' acqua pura, i numeri che trovansi nello specchio fan conoscere la distanza relativa dal punto estremo a ciascun grado centesimale della scala. È dunque facilissimo di non graduare che una parte di quest' ultima, allorchè si hanno de' liquori d' assaggio che contengono, per esempio, 32 e 80 per 100 di alcoole. Si sottraggono allora i numeri che indicano i gradi inferiori, che si considerano come cadenti nel cilindro o nella palla dell' areometro (1).

Queste lunghezze relative suppongono che il fusto del areometro sia perfettamente cilindrico, ma è difficile, se non impossibile, di averlo tale. Nondimeno il fusto potrà servire allorchè non sarà conico, ma

(1) Supponiamo che si tratta di graduare un enometro: consideriamo due liquidi, e sia l la distanza tra i punti di pareggiamento dell' areometro in questi liquidi. Rappresentiamo per p, V, v, s, ed S, il peso dell' areometro, il volume del primo liquido scacciato dall' istromento, il volume del secondo liquido del pari scacciato dall' istromento, la densità del primo liquido e la densità del secondo liquido. Noi avremo $l = V - v = \frac{p}{s} - \frac{p}{S} = \frac{p\,(S-s)}{Ss}$. Quando i due liquidi sono, l' uno acqua al massimo di densità (4°, 108 c.), e l' altro acqua a 60° F., si ha $l = \frac{p\,(10000-9991)}{10000 \times 9991} = \frac{p}{10000 \times 9991} \cdot 9 = 9\lambda$, rappresentando la quantità $\frac{p}{10000 \times 9991}$ con λ. Quando i due liquidi sono l' uno dell' acqua al massimo di densità, e l' altro dell' alcool assoluto, si trova $l = \frac{p\,(10000-79391)}{10000 \times 7939} = \frac{p}{10000} \cdot \frac{2061}{7939} = \frac{p}{10000 \times 9991} \cdot 2597 = 2597\,\lambda$. Si troverà nella stessa maniera che le distanze del punto di pareggiamento nell' acqua al massimo di densità ai punti di pareggiamento nei liquidi seguenti, cioè: l' alcool a 25, 50, a 80 per 100, ecc: (La temperatura essendo di 60° F.), sono rispettivamente 310 λ, 712 λ, 1587 λ, ecc. Simiglianti calcoli sono stati fatti per tutti gli spiriti di vino, cominciando dall' acqua pura e andando all' alcool anidro. I risultamenti di questi calcoli trovansi nello specchietto V di Tralles.

Ciò premesso per graduare un enometro, si prenderanno due liquidi a 60° F., i cui titoli sieno conosciuti, e che possono essere l' acqua pura e l' alcool assoluto. S' immergerà successivamente l' enometro e si dividerà la distanza fra le due linee, che sono a pelo dei liquidi in 2588 parti uguali, poggiati sul principio che le distanze delle linee che sono a pelo nell' alcool assoluto a 60°. F., e l' acqua pura a 60° F. alla linea a pelo nell' acqua pura al massimo di densità essendo rispettivamente 9 λ e 2597 λ, la distanza dei due primi punti di pareggiamento deve essere 2597 λ — 9 λ = 2588 λ o 2588 parti eguali. Si segnerà 0° e 100° ai punti di pareggiamento de' due liquidi. Si cercheranno nello specchio V i numeri che corrispondono ai diversi spiriti di vino e si segnerà il titolo di ciascuno spirito di vino al punto di divisione della scala, che, secondo lo specchio, corrisponde, a questo titolo. — B. Valerius.

soltanto ineguale, e che le ineguaglianze non eccedono 1/10 del suo diametro. Allorchè maggiori sono le ineguaglianze, e che il fusto di più in più si ristringe, è del tutto improprio per la costruzione di un simile areometro. D'uopo è dunque di assicurarsi dello stato del fusto, o prima di costruire l'areometro, ed a tale oggetto si usa per misurar le inuguaglianze un istromento provveduto d'un indice, che le ingrandisce; o dopo la graduazione dell'areometro, e perciò s'immerge ne' liquidi spiritosi de' quali si conosce esattamente la forza e la temperie (1).

Posteriormente Gay-Lussac ha fatto degli specchi per saggiare le acquaviti. Questi specchi fatti per la temperatura normale di 15° centigradi, poggiano su le densità seguenti dell'alcool anidro e delle sue mescolanze coll'acqua, densità che si riferiscono a quella dell'acqua a 15° e non a quella di questo liquido al massimo di densità.

Alcool in centesimi.	Densità del liquore.
100	0,7947
95	0,8168
90	0,8346
85	0,8502
80	0,8645
75	0,8779
70	0,8907
65	0,9027
60	0,9141
55	0,9248
50	0,9348
45	0,9440
40	0,9523
35	0,9595
30	0,9656

(1) La scala alcoometrica graduata secondo lo specchio V non si applica se non alla temperie di 60° F. Se la temperie di calore fosse diversa, bisognerebbe ricorrere agli specchi III e IV per trovare la forza e la ricchezza dello spirito di vino. Supponiamo che l'istromento indica per esempio, 25 per 100 di alcool, e che trattisi di trovare la ricchezza dello spirito di vino. Lo specchio IV mostra che a 60° uno spirito di vino di 25 per 100 di alcool ha una densità di 9700. Se la temperatura dello spirito di vino invece di essere di 60° fosse di 85° F., cercherebbesi il peso specifico 9700 nella colonna per 85° F. e si prenderebbe il numero di centesimi che corrisponde a questa temperatura ed a questa densità, cioè 20. Tralles ha fatto degli specchi per dispensare da queste correzioni. L'esempio test'è riferito può supplire a tali specchi. — B. VALERIUS.

Questi numeri sembran basati sopra osservazioni che Gay-Lussac non ha pubblicate; giacchè, sebben non differiscano essenzialmente da quelli di Tralles, che in quanto l' uno ha paragonato il peso dell' alcool con quello dell' acqua, supposto 1000, mentre che l' altro ha preso il peso dell' acqua uguale a 0,9991, presentansi nondimeno delle differenze, quando riducesi il numero di Tralles (secondo lo specchio 1° di questo fisico) d' un grado di Fahrenheit, cioè a 59°, e che poi si divide per 0,9991. Si trova allora che la densità dell' alcool anidro di Tralles è di 0,7951. Le differenze che si presentano nelle densità delle mescolanze, diventano anche più leggiere, e spariscono intieramente verso il terzo inferiore della serie. Da che si scorge che Gay-Lussac ha determinato la densità dell' alcool con maggiore esattezza; risulta inoltre, dalle differenze che trovansi allorchè si calcolano comparativamente i suoi numeri e quelli di Tralles, che Gay Lussac ha similmente corrette le densità delle mescolanze. In tutt' i casi le differenze son tanto piccole, che senza veruno inconveniente possonsi trascurar nella pratica.

Gli specchi di Gay-Lussac (1) sono stati fatti di maniera che, quando è determinata la temperatura dell' acquavite, quale che sia d' altronde il grado centesimale al quale l' istromento si arresta, il primo specchio indica: 1) quanto per 100 del suo volume l' acquavite contiene di alcool, allorchè si misura a 15°; e 2) di quanto 1000 parti di alcool in volume si dilatano o si ristringono, quando si riscalda o si raffredda l' alcool per portarlo a 15°. Basta dunque di gettare uno sguardo sopra questo specchio per avere i risultamenti che si ottengono col calcolo adoperando gli specchi I, II e III di Tralles. Un altro specchio di Gay-Lussac fa conoscere la quantità di alcool in centesimi di volume del liquore alla temperatura osservata: esso indica dunque il risultamento che si ottiene col calcolo mercè lo specchio IV di Tralles (2). Finalmente Gay-Lussac ha pubblicato uno

(1) Sono stati pubblicati a Parigi nel 1824 col titolo: *Istruzione per l' uso dell' alcoolometro centesimale, accompagnata da specchi, per Gay-Lussac.*

(2) Allorchè si è determinato, coll' alcoolometro di Gay-Lussac, il grado alcoolometrico d' uno spirito di vino, la cui temperatura non è di 15°, si può trovare con sufficiente esattezza la ricchezza dello spirito di vino con la formola empirica seguente, data da Francœur.

$$x = c \pm 0,41\ t,$$

t essendo la temperatura contata partendo da 15° c., c il numero di centesimi indicato dall' alcoolometro ed i segni meno e più si riferiscono, il primo al caso in cui la temperatura è superiore a 15°, ed il secondo al caso contrario.

Supponiamo ora che trattisi di trovare il quantitativo di acqua contenuta in uno spirito di vino del quale si è determinato il titolo. Questa quistione può risolversi con lo specchietto I di Tralles o dello specchietto corrispondente di Gay-Lussac per 15° c. e della formola seguente.

$$sv + s'v' = SV,$$

nella quale s, s', S indicano il peso specifico dell' acqua, dell' alcool, e dello spirito di vino, e v, v', V i volumi di tali corpi.

Conoscendo le quantità di acqua e di alcool contenute nello spirito di vino

specchietto che dispensa dai calcoli che si è obbligato di fare valendosi degli specchietti di Tralles, allorchè vuolsi ottenere, con la diluzione, dell' acquavite d' una data forza. L' areometro centesimale costrutto secondo i dati di Gay-Lussac è ora adottato in Isvezia, e secondo una legge gli specchietti ch' egli ha fatti debbon servire di norma negli assaggi dell' acquavite.

si troverà facilmente il restringimento o la dilatazione che producesi nell' atto della riunione.

Sieno per un volume di spirito di vino :

Forte.	Debole.	Medio.
a	a'	a'' il contenuto in alcool.
v	v'	v'' il contenuto in acqua.
c		c'' il ristringimento.

Se unendo un volume di spirito di vino forte $(a + v)$ con X volumi di spirito di vino debole $(a' + v')$ si ottiene y volumi di spirito di vino di forza media $(a'' + v'')$ si avrà $a + a'x = a''y$ e $v + v'x = v''y$, d' onde

$$(A) \ldots \ldots x = \frac{av'' - v'}{av'' - a'v''} \text{ e } 9 = \frac{av' - a'v}{a''v' - a'v''}$$

La costruzione

$$C = 1 + x - y = \frac{A(v'' - v') + a'(v - v'') + a''(v' - v)}{a''v'' - u'v''}$$

Se si fa $a' = 0$ e $v' = 1$, lo spirito di vino debole si troverà sostituito dall' acqua e si avrà :

$$(B) \ldots \ldots x = a\left(\frac{v''}{a''} - \frac{v}{a}\right) \text{ e}$$

$$(C) \ldots \ldots = a\,\frac{(v'' - 1) - a''(v - 1)}{a''} = a\left(\frac{1''}{a''} - \frac{c}{a}\right)$$

La formola (B) serve a risolvere questo problema : Quale è la quantità di acqua che bisogna aggiungere ad uno spirito di vino forte per ottenere uno spirito di vino più debole d' un titolo conosciuto ? La formola (C) indicherà il ristringimento che si produce con la mescolanza. La formola (A) si usa per trovare la quantità di spirito di vino debole che occorre aggiungere ad uno spirito di vino forte per ottenere uno spirito di vino d' una forza media.

La mescolanza che alla temperatura di 15°, contiene 54 parti di alcool e 49,775 di acqua, occupa 100 volumi. Il suo ristringimento è dunque di 3,775 Questo ristringimento è il massimo per la temperatura citata e corrisponde ad 1 atomo di alcool ($C^2 H^4 + H^2 O$) più 3 atomi di acqua. Il massimo di ristringimento varia con la temperatura.

Allorchè si aggiunge dell' acqua ad uno spirito di vino debole può prodursi una dilatazione, invece d' una diminuzione di volume. Così per uno spirito di vino a 30 per 100 (supposta la temperatura essere di 15° c.) al quale si aggiunge tanta acqua da ottenere uno spirito di vino a 15 centesimi, si ha

$$\frac{c}{a} = 0{,}0907 \text{ ed } \frac{c''}{a''} = 0{,}08 \text{ quindi } C = -\,0{,}00321.$$

Si debbono a Rudberg le due ultime osservazioni. — B. VALERIUS.

Prodotti della scomposizione dell' alcool.

L' alcool per diverse influenze soffre delle alterazioni nella sua composizione e ne risultano novelli composti di grande importanza scientifica, molti de' quali sono anche di un uso generale. Gli acidi lo trasformano in etere; il potassio ed il sodio vi producono de' liquidi volatili non eterei; gli alcali sotto l' influenza dell'aria, lo trasformano in acido acetico, in acido formico ed in una sostanza particolare, volatile, chiamata *aldeido*; l' azione dei corpi alogeni determina la produzione di altri composti, indipendentemente dai precedenti, e finalmente in talune occorrenze, lo zolfo può sostituire l' ossigeno dell' alcool e produrre la combinazione che Zeise ha indicata col nome di *mercaptan*. Passo ora a descrivere questi prodotti della scomposizione dell' alcoole.

1. *Etere*.

Ho testè detto che la forza catalitica degli acidi trasforma l' alcool in etere ed in acqua. In questo fenomeno 1 atomo doppio di alcool si scompone in 1 atomo di etere ed in 1 atomo di acqua. Tutti gli acidi in generale han tale proprietà catalitica e la manifestano ad un grado tanto maggiore per quanto hanno più grande affinità come acidi. Perciò l' acido solforico, rispetto a ciò, supera gli altri acidi. Ma un dato grado di concentrazione e l' intervento del calore sono necessarî per esercitar esso in modo conveniente l' azione sua.

Le prime ricette per la preparazione dell' etere sono state date nel 1540 da Valerio Cordus, che gli aveva dato il nome di *oleum vitrioli dulce*. Soltanto 190 anni dopo Frobenius sostituì a questo nome quello di *etere* e richiamò di nuovo l'attenzione de' chimici su tale corpo. Posteriormente si propose il nome di *nafta*, che appartiene ad una sostanza minerale, e che per questa ragione non è stato mai adottato generalmente. Vedremo in prosieguo che al nome empirico di *etere* deesi sostituire il nome scientifico di *ossido di etilo*, che è fondato sulla maniera con cui si considera la composizione dell' etere.

La teorica della formazione dell' etere è stata il subbietto delle indagini di chimici distinti. Non producendosi etere se non con acidi concentratissimi ed alcool forte, Fourcroy e Vauquelin opinarono che la sua formazione poggia su l' affinità predispondente degli acidi per l' acqua, e che in forza di questa affinità, una porzion dell' idrogeno e dell' ossigeno dell' alcool si combinavano per formare dell' acqua, ed i principî rimanenti dell' alcool davan quindi dell' etere come prodotto principale. Come nell' antico metodo per preparare l' etere, l' acido solforico si coloriva in nero a cagion dei corpi suscettivi di esser precipitati dall' acqua, si credè anche che tutti questi appartenevano indistintamente al fenomeno della formazione dell' etere, ciò che fece sembrare questo fenomeno più complicato che non lo è realmente. Gay-Lussac avendo mostrato, con ingegnosi calcoli, che, nella trasformazione dell' alcool in etere, non era necessario che in-

dipendentemente da questa sostanza se ne formasse altra tranne l' acqua, e che, in questo fenomeno, gli acidi s' impadronivano della metà dell' acqua, con la quale credè che il gas oliofacente fosse combinato nell' alcool, non rimase più che a far vedere la maniera con cui questa scomposizione si produceva. Il fenomeno non poteva essere il risultamento d' una semplice affinità per l' acqua, poichè allora l' etere dovrebbe prodursi dietro qualunque affinità potente per l' acqua, per esempio, per l' azione degl' idrati baritico, calcico, potassico; or l' esperienza pruova perfettamente che non è così.

Dabit avea scoperto che il residuo ottenuto preparando l' etere con la distillazione di una mescolanza di parti uguali di acido solforico e d' alcool d'una densità di 0,8300 conteneva un acido, che non era acido solforico, ma che, secondo lui, sembrava contener dello zolfo come radicale e formare un grado d' ossidazione inferiore all' acido solforico. Serturner credeva di aver trovato in questo residuo fino a tre acidi, che denominava acidi enotionici (da οινος, vino, e θειον, solfo). Dopo la scoperta dell' acido iposolforico, Vogel e Gay-Lussac esaminarono di nuovo l' acido di Dabit, e dalle loro ricerche conchiusero che quest' acido era acido iposolforico combinato ad un corpo combustibile, composto di carbone e d' idrogeno, e che rimaneva unito all' acido quando questo combinavasi con le basi per formar dei sali neutri.

Hennel credeva di aver trovato nella produzione di quest' acido la chiave d' una teorica della formazione dell' etere; lo esaminò con maggior diligenza, e fece vedere con pruove irrefragabili che l' acido che conteneva non era acido iposolforico, ma dell' acido solforico combinato coll' acqua e con un corpo composto sopra 100 parti come il gas oliofacente, e che questo corpo combinato con maggiori o minori quantità di acqua, secondo le occorrenze, poteva svolgersi, ora allo stato di etere, ora a quello di alcool, rimanendo non già acido iposolforico, ma acido solforico inticramente precipitabile dai sali baritici. Da tali saggi Hennel dedusse che la formazione dell' etere dovevasi all' affinità dell' acido solforico pel corpo di cui si è trattato, e simultaneamente alla produzione del nuovo acido indicato col nome di *acido solfovinico* o *vinosolforico*: dedusse inoltre che l' influenza d' una temperatura più elevata scomponeva quest' acido in carburo d' idrogeno, il quale, combinandosi coll'acqua dell' acido, produceva dell' etere, e in acido, attirato dall' acqua del rimanente del liquore. Secondo la teorica di Hennel, l' azione reciproca dell' acido solforico concentrato e dell' alcool produce, da una parte, l' acido nuovo, e dall' altra parte l' acido solforico più acquoso; e l' acido solforico si divide in due parti aventi per formole $C^4H^8SO^3 + H^2O\ SO^3$ e $^3H^2O + SO^3$. I fatti indicati da Hennel erano esatti, e furon quindi verificati da Serullas, il quale calcando le orme di Hennel, tentò di raggiunger lo stesso scopo con esperienze anche più precise.

In questo meutre erasi notato che l' acido che rimaneva nella storta dopo la separazione dell' etere, con la distillazione, poteva di nuovo produrre dell' etere quando vi si aggiungea dell' alcool recente, e che questa operazione potevasi ripetere varie volte, senza spossare la facoltà dell' acido di trasformare l' alcool in etere. Quest' espe-

rienza fece immaginare a Boullay padre, di condurre un filo sottile di alcool nell'acido restante e di mantener l'acido continuatamente alla temperatura che aveva alla fine dell'operazione. In questo modo egli osservò che l'acido trasforma l'alcool in etere, per tanto tempo per quanto il primo di questi liquidi poteva affluire a quella temperatura. In seguito questo metodo è stato generalmente adottato per la preparazione dell'etere in grande. Nel verificare il metodo di Boullay, Geiger trovò che l'alcool dava all'incirca la quantità di etere indicata dal calcolo, ma che l'acqua formata nell'atto della produzione dell'etere, distillava con questo, e che l'acido solforico rimanente, sebbene alquanto colorito in giallo, non conteneva, o poco acido solfovinico. Questo fatto non si accordava con la teorica di Hennel, giacchè non potevasi attribuire verun'azione all'affinità dell'acido solforico per l'acqua che non conteneva più. In un esteso e bene eseguito lavoro su la formazione dell'etere, Liebig comprovò i risultamenti di Geiger, e cercò di rannodarli alle teorica di Hennel co'seguenti argomenti: L'alcool cadendo nell'acido solforico riscaldato fa abbassare la temperatura al di sotto di + 124° alla superficie di contatto; le parti constitutive si separano di maniera che formasi dell'acido solfovinico ed un acido solforico più idrato. Come la porzion raffreddata si mescola col resto dell'acido solforico la cui temperatura è al di sopra di + 124°, temperatura alla quale l'acido solfovinico non può più esistere, questo si scompone in etere che si svolge ed in acido solforico che toglie 1 atomo di acqua alla porzione di acido solforico che ne contiene tre. Rimaneva ancora a spiegarsi come quest'acqua poteva svolgersi coll'etere, poichè la formazione dell'etere poggiava precisamente su l'affinità dell'acido per quest'acqua. Liebig credè fare sparire tale difficoltà, ammettendo che l'acqua svolgevasi col vapore di etere in forza della sua tensione, allo stesso modo come nella distillazione degli olii volatili coll'acqua, gli olii si svolgono col vapor di acqua, sebbene il loro punto di bollimento sia elevatissimo. Questa spiegazione è esatta fino ad un certo segno; può mostrare perchè una piccola quantità di acqua può svilupparsi col vapore di etere, malgrado l'affinità dell'acido. Ma se l'operazione cammina regolarmente, tutta l'acqua passa coll'etere allo stato gassoso, e l'acido non ne ritiene dippiù, allorchè una volta ha acquistato una data quantità di acqua. Non potrebbesi ammettere che, da quest'istante, l'acido agisca per un'affinità per l'acqua, ed intanto la formazione dell'etere continua fino a che si conduce dell'alcool a questa temperatura nell'acido (1).

Mitscherlich studiò contemporaneamente a Liebig la formazione dell'etere. Le sue esperienze posero fuori dubbio il fatto in ultimo luogo citato, cioè che nella formazione dell'etere, tutta l'acqua prodotta dall'alcool si svolge coll'etere. Dimostrano inoltre che l'affinità per l'acqua non poteva entrarvi per nulla, e che in conseguenza la forza operante doveva essere la stessa di quella che produce la tras-

(1) Potremmo ancora ricordar qui, che se l'alcool non fosse altro che idrato di etere, questa scomposizione in acqua e in etere sarebbe intieramente incomprensibile.

formazione dell' amido in zucchero, insomma che l' eterificazione dovevasi alla forza catalitica. In questo modo Mitscherlich richiamò una più generale attenzione su le azioni di questa forza nella natura organica, nella quale non erasi ammessa la sua azione prima di lui, se vuolsene peraltro eccettuare l'ipotesi che io aveva emessa, che forse l' azione del fermento nella produzione dell' alcool e dell' acido carbonico mercè dello zucchero era di questa natura. Intanto Liebig tentò di pruovare posteriormente che l' eterificazione non potevasi attribuire a questa forza, citando in appoggio della sua opinione, la seguente esperienza: che si uniscano in un vaso di vetro, da potersi chiudere ermeticamente, 40 parti di acido solforico concentrato, 40 parti di acqua e 40 parti di alcool, si chiuda il vaso e si esponga per varie ore ad un calor di + 124°, al quale l'eterificazione si produce più rapidamente; che si lasci raffreddare il vaso e poi si apra: non si troverà prodotto etere, neppur tanto da esser sensibile all'odorato. Questa esperienza dimostra soltanto che se una pressione elevata si oppone allo svolgimento dell'etere, questo rimane combinato coll' acido solforico allo stato di acido solfovinico, fino a che la temperatura s' innalza tanto da poter reagire tra loro l' acido solforico e le parti constitutive dell' alcool. La forza catalitica non esclude l' affinità dell' acido solforico per l' etere formatosi, ma spiega la maniera con cui l' etere può formarsi ad una temperatura alla quale questa affinità non si esercita sotto la pressione ordinaria. Rispetto al fatto che le basi forti non iscompongono l' alcool in acqua ed in etere, Lieibg lo spiega ammettendo che la separazione non dipende soltanto dall' affinità dell'acido per l'acqua, ma principalmente da quella che quest' acido manifesta per l' etere. Ma questa obbiezione neppure è valutabile, giacchè l' acido idrofluoborico produce etere distillato coll' alcool, senza che formisi prodotto analogo all' acido solfovinico. L' acido idroclorico, che non ha affinità per l' etere e che non vi si combina, forma intanto etere, allorchè si aggiunge una mescolanza d' acido idroclorico e di alcool ad un acido debole, privo di per se stesso di forza catalitica.

Etere, *etere solforico*, *nafta solforica*. Per lungo tempo si è preparato pe' bisogni della farmacia, distillando una mescolanza d' acido solforico ed alcoole. Come questo modo di preparazione è ancora indicato nella maggior parte delle Farmacopee, lo descriverò in questo luogo, malgrado sempreppiù vada generalizzandosi il metodo di Boullay.

Si uniscono parti uguali di alcool d'una densità da 0,830 a 0,200 e di acido solforico d' una densità di 1,85. A tale oggetto s' incomincia coll' introdurre l' alcool in una storta tubolata, sufficientemente spaziosa, e s' imprime un moto rotatorio al liquore, di maniera che l' alcool trovasi attorno ad una cavità conica che si forma nel suo centro; si fa poi cader l' acido in forma di un filetto sottile in questa cavità, mantenendo sempre il moto dell' alcoole. Il liquido si riscalda fino a 70 e talvolta anche più; si adatta alla storta un ampio recipiente; si mette la storta in un bagno di sabbia calda e si favorisce la distillazione con mite calore. La formazione dell' etere non avviene se non ad una data temperatura. Se si lascia raffreddare la me-

scolanza, e poi si riscalda lentamente a bagno-maria; distilla una gran quantità di alcool non alterato, prima che il liquido sia giunto alla temperatura in cui l' etere incomincia a formarsi. — Il recipiente dee essere spaziosissimo, e dee badarsi a raffreddarlo artifizialmente. Conviene anche di adoperare un recipiente la cui tubolatura in forma d' un cannello rivolto in basso possa andare, per mezzo di un sughero forato, in una boccia. È necessario che tale sughero chiuda bene. Il prodotto della distillazione si raccoglie allora in questa boccia alla quale si può facilmente sostituire un' altra. Bisogna riscaldare moderatissimamente e con precauzione e mantenere il liquore in dolce ed uniforme bollimento. L' etere che si condensa nel collo della storta e nel recipiente, forma delle strie particolari, e quando finiscono di farsi vedere, si toglie il fuoco; giacchè allora tutto l' etere che poteva somministrare quella porzione di alcool è distillato. Se si continua l' operazione, l'ordiguo tosto riempiesi di fumo bianco, ch' emana odor d' acido solforoso, e veggonsi di nuovo apparire novelle strie, che dalle prime però differiscono in quanto che prendono piuttosto la forma di goccie oleacee; queste distillano e si riuniscono nel recipiente in uno strato di liquido occupante il fondo del vaso. Questo liquido è olio dolce di vino; (del quale tratterrò in appresso) che si separa dall'acido solfovinico nell' atto in cui questo incomincia a scomporsi. Allorchè si prepara l' etere deesi con la maggior diligenza evitare che non si formi quest' olio.

La teorica di questa operazione è la seguente: Quando si mescola l' acido solforico coll' alcool, formasi da una parte dell' acido solforico più acquoso e dall' altra dell' acido solfovinico. Allorchè si fa bollire la mescolanza formasi prima dell' etere per l' azion catalitica dell' acido sopra una porzione di alcoole. Dopo che quest' etere s' è svolto, la temperatura della mescolanza s' innalza fino al punto di bollimento che appartiene a questa mescolanza. A tale temperatura l' acido solfovinico, composto di etere e di acido solforico, incomincia ad abbandonar l' etere che, esposto a questa temperatura ed alla continuata azione della forza catalitica dell' acido solforico, si trasforma parzialmente in olio di vino ed in acqua, che distillano coll' etere; ma allora entrano anche in giuoco delle affinità elettive, una parte di quest' olio di vino perde una porzione del suo idrogeno, che si ossida a scapito dell' acido solforico, con isvolgimento di acido solforoso, e simultaneamente formasi nell' acido un corpo nero, non volatile, che rimane disciolto e che, alla fine dell' operazione, può esser precipitato dall' acqua.

Il miglior metodo per preparar l' etere, è di far giungere l' alcool in forma d' un filetto sottile nell' acido precedentemente riscaldato fino alla temperatura in cui avviene la formazione dell' etere. Se l' acido avesse un peso specifico di 1,85, la reazione sarebbe troppo violenta o l' etere trasformerebbesi in gas carburo di-idrico. È dunque necessario di allungar l' acido coll' acqua, fino a che abbia una densità di 1,78. Ma come credesi esser più vantaggioso di allungar l' acido coll' alcool, si uniscono 3 parti di acido con 2 parti di spirito di vino di 0,83, si distilla una parte dell' etere che produce questa mescolanza, e si fa poi giungere l' alcool per un cannello sottilissimo

che passa a traverso la tubolatura della storta e vada alquanto al di sotto della superficie del liquore. Questo cannello è il prolungamento del ramo più lungo d' un sifone metallico, il cui ramo più corto pesca in una boccia piena di alcoole. Il ramo più lungo del sifone è provveduto di robinetto che permette di diminuire o di accrescere la quantità di alcool che giunge nella storta. Convien far passare i prodotti della distillazione a traverso d' un refrigerante di stagno puro, e di riceverli in vaso di vetro. Così operando non si ottiene nè acido solforoso, nè olio dolce di vino; il liquore della storta rimane limpido e prende un color giallo-bruniccio.

Il residuo nella storta somministra dell' etere per tanto tempo per quanto vi si fa cadere dell' alcoole. Non contiene acido solfovinico. Però questo si forma nel principio, allorchè si fa la mescolanza d'alcool e d' acido; ma l' etere v' è subito scacciato dall' acqua che si produce quando l' alcool giuntovi dopo, si trasforma in etere, e che è ritenuto dall' acido, fino a che questo siasi impadronito d'una data quantità di acqua, che non aumenta nè diminuisce più durante il rimanente dell' operazione.

Invece di acido solforico può adoperarsi l' acido fosforico concentratissimo, l' acido arsenico, o l' acido idrofluoborico. Tutti questi acidi producono dell' etere scevro da qualunque combinazione coll' acido. Ma si comprende che il loro uso per preparar l' etere non può tornar vantaggioso.

I fenomeni che accompagnano la produzione dell' etere nel metodo precedente sono stati studiati con tanta precisione da Mitscherlich, ed i risultamenti ottenuti da questo chimico son tanto istruttivi, che stimo doverli riferire. — Egli versa 50 parti di alcool anidro in un vaso distillatorio, e quindi vi aggiunge 100 parti di acido solforico ottenuto mescolando 5 parti di acido solforico concentrato con 1 parte di acqua, e per conseguenza composto di poco più di 2 atomi di acqua sopra 1 d' acido solforico. Il collo del matraccio è traversato da un cannello di vetro comunicante con una boccia piena di alcool anidro, posta al suo fianco. Un robinetto permette di dirigere a piacere lo scorrer dell' alcoole. Il cannello di vetro non discende propriamente fino al fondo del matraccio. Un'altra apertura dà passaggio ad un termometro che rende più istruttiva l' esperienza. Ciò fatto, si riscalda la mescolanza lentamente fino a che il calor giunga a + 140°; si osserva allora il livello del liquido e vi si fa giungere un sottile filetto di alcoole. Si mantiene il fuoco in maniera da far continuare il bollimento del liquido, e lo scorrimento dell' alcool si regola in guisa che il livello del liquido rimanga sempre lo stesso: si raffreddano e si raccolgono i prodotti della distillazione, ciò che esige che traversino un cannello raffreddato da un filetto di acqua, come praticasi per gli ordini refrigeranti ordinari. Il prodotto della distillazione forma due strati, e determinando il peso specifico si trova, che prima è = 0,780, quindi a 0,788, e che gradatamente cresce fino a 0,798 ma che non passa questo limite, se si esegue convenientemente l' esperienza. La quantità di alcool che il liquido del matraccio può trasformare in etere è illimitata. Il peso specifico del liquido o piuttosto della mescolanza de' due strati è esattamente

uguale a quella dell'alcool, ciò che mostra che si son raccolte le parti constitutive dell'alcool, e che veruna di queste parti è stata ritenuta nel matraccio. Il minor peso specifico che il liquido possiede nel principio, dipende da che a 140° l'acido solforico può ritenere un poco più di acqua di quel che in principio vi si è aggiunta. Questo fatto induce a presumere che il corpo realmente *catalizzante* è composto di 1 atomo di acido solforico e di 3 atomi di acqua, di guisa che dee distillare prima dell'etere senz'acqua, fino a che l'acido si diluisca a questo segno. Il più leggiero de'due liquidi che distillano, contiene dell'etere con un poco di alcool e di acqua, e l'altro è formato dall'acqua che si è prodotta e da un poco d'alcool, del quale non può impedirsi l'evaporazione co' vapori di etere e di acqua; quest' acqua contiene inoltre un poco di etere. Secondo le sperienze di Mitscherlich ottengonsi all'incirca 65 parti di etere, 17 parti di acqua e 18 parti di alcoole. Nondimeno la quantità di quest'ultimo corpo dipende intieramente dalla maggiore o minore rapidità con cui s'esegue l'operazione; essa aumenta quando l'operazione procede sollecita, e nel caso contrario diminuisce. Secondo il calcolo dovrebbonsi ottenere 65 parti di etere e 15,4 di acqua. L'esperienza non può mica dare un risultamento più prossimo a quello ottenuto da Mitscherlich. Secondo le sperienze di questo chimico se si trascura di allungare l'acido solforico prima dell'operazione, l'etere che passa si mantiene più lungamente al di sotto del peso specifico di 0,798; che acquista però alla fine. Se si allunga precedentemente l'acido, per esempio con 2/3 del suo peso di acqua, passa prima ad alcool diluito d'una densità 0,926, ma alla fine la densità si abbassa fino a 0,798. Il liquido che passa prima di questo termine è a principio privo di etere; ma poi la quantità di questo corpo aumenta a misura che il peso specifico diminuisce. Allorchè si opera sopra una mescolanza di acido solforico con eccesso di alcool, distilla prima dell'alcool fino a che il punto di bollimento giunga a + 126°, a questa temperatura incomincia a passar dell'etere, e la più gran quantità che se ne ottiene è tra + 140 e + 150°. A 160° incomincia a svolgersi dell'acido solforoso, ma distilla inoltre dell'etere in proporzion decrescente fino a 200°.

Vari mezzi si adoperano per purificare i prodotti di queste operazioni. L'etere preparato coll'antico processo è cosperсato d'olio di vino e d'acido solforoso; contiene inoltre una piccola porzione di alcoole. Si agita coll'acqua, che s'impadronisce dell'alcool, e se si unisce l'acqua coll'idrato calcico, vien simultaneamente tolto l'acido solforoso. S'incomincia dunque coll'agitar l'etere con un volume uguale al suo di acqua mescolata coll'idrato calcico; poi si decanta e si agita con un volume uguale al suo di acqua pura; si decanta di nuovo, si versa in una sorta contenente del cloruro calcico in polvere grossolana, e se ne distilla un terzo a mite calore Gay-Lussac ha raccomandato di agitar l'etere prima con due volte il suo volume di acqua, poi con la calce anidra, con la quale si lascia a contatto per 12 a 14 giorni, e quindi si distilla un terzo dell'etere. I due ultimi terzi consistono in etere che contiene un poco di alcool, per il che conviene di raccoglierlo separatamente.

Se, preparando l'etere col metodo di Boullay, si fa giunger

nell' acido una troppo grande quantità di alcool, si ottiene etere contenente molto alcoole. Se si agitasse in questo stato coll' acqua, se ne perderebbe gran quantità, perchè l' etere è più solubile nell' acqua alcoolica che nell' acqua pura. Si distilla in una storta, per la tubolatura della quale passa un termometro. Si continua la distillazione fino a che il termometro segna + 80°. Si cambia allora il recipiente. I prodotti che inseguito distillano e che si raccolgono, contengon ancora una notevole quantità di etere, e che non se ne può però separare senza perdita. È perciò vantaggioso di usare questi ultimi prodotti invece dell' alcool, quando vuolsi di nuovo preparare dell' etere. Essi somministrano più etere dell' alcool puro. Invece di una storta tubolata, può farsi uso di bagno-maria, badando d' interrompere la distillazione tosto che la temperatura di quest' ultimo è giunta a + 85°, o 90°. La porzione che distilla, quando la temperatura del liquido nella storta è salita ad 80°, o quella dell' acqua del bagno-maria ad 85° o 90°, si tratta, al contrario successivamente coll' acqua e col cloruro calcico, come l' abbiam detto precedentemente.

L' etere, qual si ottiene co' processi di preparazione e di purificazione testè indicati, è dotato delle seguenti proprietà. È senza colore, fluidissimo, di odor particolare, forte e penetrante, di sapore in sulle prime acre abbruciante e dolcigno, infin fresco. Non ha reazioni acide, nè alcaline, non conduce l'elettricità e refrange fortemente la luce.

Secondo T. de Sausurre la densità dell' etere è 0,7155 a 20°; paragonata a quella dell' acqua alla medesima temperatura. Secondo Gay-Lussac è, comparativamente a quella dell' acqua al massimo di densità, 0,69739, a 35°,66; di 0,71192 a 24°,77; di 0,7154 a 20° e di 0,7237 a 12°,5. Le due ultime densità paragonate a quelle dell' acqua alla medesima temperatura sono di 0,71654 a 20° e di 0,7240 a 12°,5. Secondo Dumas e Boullay il giovane, la sua densità è 0,713 a 20°. — L' etere è una de' liquidi più volatili; bolle secondo Gay-Lussac, a 35°,66 sotto una pressione di 0^m,76 e secondo Dumas a 34° sotto una pressione di 0^m,745. Del rimanente i dati sul suo punto di bollimento variano alquanto: Despretz l' ha fissato a 35°, Manke a 36°, e Dalton a 35°,55. Queste differenze possono dipendere dalla maggiore o minore purezza dell' etere, dalle variabili pressioni dell' atmosfera, dalla forma e dalla natura de' vasi ne' quali l' etere si fa bollire; giacchè il punto di bollimento di questo cambia anche come quello dell' acqua, quando vi s' introducono de' corpi polverosi; e da ultimo dalla maggiore e minore esattezza con cui è stato graduato il termometro, e che spessissimo produce piccole differenze nelle osservazioni termometriche. Questa volatilità dell' etere fa che si svapora rapidamente, e in conseguenza di tale evaporazione fortemente si raffredda. La tensione dell' etere si approssima molto e quella dell' acqua, quando si paragonano questi due liquidi allo stesso numero di gradi al di sopra ed al di sotto del loro punto di bollimento; questo fatto a principio fece presumere che tutt' i liquidi volatili rispetto a ciò presentavano la medesima concordanza. Alla temperatura di 18°, il vapore di etere fa equilibrio ad una colonna di mercurio di 0,38, cioè alla metà della colonna barometrica. A 35°,66 il vapore di etere pesa 2,586, secondo Gay-Lussac il volume del-

l'etere prova pel calore delle variazioni più grandi di quello dell'alcoole. Gay-Lussac ha determinato tali variazioni; i risultamenti delle sue osservazioni trovansi raccolte nello specchietto seguente, al quale d'altronde si adatta tutto ciò che ho detto all'articolo alcool sopra uno specchietto analogo.

Numero di gradi al di sotto di 35°,66.	Ristringimento in millesimi del volume dell'etere a 35°,66.	Differenze.
0	0,00	8,15
5	8,15	8,02
10	16,17	7,99
15	24,16	7,67
20	31,83	7,31
25	39,14	7,28
30	46,42	5,64
35	52,06	6,71
40	58,77	6,71
45	65,48	6,35
50	72,01	6,37
55	74,38	

Se si raffredda l'etere fino a — 31° incomincia a cristallizzare in lamine bianche e brillanti, a — 44° presentasi in massa solida, bianca, cristallina; intanto l'etere intieramente privato di acqua e di alcool non dovrebbe congelare ad una temperatura molto più bassa. Se si fan passare i vapori di etere per una canna di porcellana incandescente, nella canna si deposita 1/2 per 100 di carbone e nel recipiente condensasi 1 2/3 per 100 d'un olio bruno, in parte viscoso, in parte laminoso, cristallino; la porzione cristallina è solubile nell'alcool, mentre quella viscosa non si scioglie se non nell'etere. Il rimanente è mescolanza di gas carburo di-idrico, di gas carburo tetraidrico, di gas ossido carbonico, e di tutto al più 1 per 100 della mescolanza gassosa di gas acido carbonico.

Secondo le sperienze di Liebig, facendo passare i vapori di etere a traverso d'una canna di vetro incandescente, la cui temperatura non possa oltrepassare un dato limite, avviene la scomposizione in tutt'altra maniera e formansi de' composti affatto diversi, cioè: dell'aldeido, liquido volatile particolare, che si descriverà in appresso; dell'acqua; del carburo di-idrico; del carburo tetra-idrico, ed un altro carburo d'idrogeno che non è stato ancora studiato, e che è assorbito dall'acido solforico, quando si fan passare in quest'acido i gas privati dell'aldeido, mercè la condensazione con potentissimi ar-

tifiziati refrigeranti. Con questo mezzo l' acido solforico si riscalda, diventa nero si inspessisce ed acquista la proprietà di formare coll' acqua un precipitato resinoso e nero. Allorchè, dopo di aver privati i gas dell' aldeido con la condensazione, si uniscono col gas cloro in un vaso raffreddato fino a — 10°, non si ottiene l' olio ordinario, il gas oliofacente o l' etere clorato, ma un corpo gassoso, etereo, la composizione e le proprietà del quale non sono stato ancora determinate. La ragione che fa variare i prodotti, a norma che la scomposizione avviene in una canna di vetro o di porcellana, non dipende dalla differente materia della canna, ma dalla temperatura, che in quest' ultima s' innalza a segno che i prodotti che si forman dapprima, rimangono poi anch' essi scomposti.

L' etere s' infiamma facilmente, anche ad una certa distanza da un corpo in combustione; si può parimenti infiammare con la scintilla elettrica. Brucia con fiamma splendente e fuligginosa, senza rimaner residuo. Il vapore di etere, mescolato a dieci volte il suo volume di gas ossigeno, brucia con violenta esplosione assorbendo 6 volumi di gas ossigeno e producendo 4 volumi di gas acido carbonico. Se il gas ossigeno o l' aria atmosferica contiene più d' un terzo del suo volume di etere, la combustione è incompiuta, allorchè si fa passare la scintilla elettrica a traverso la mescolanza di ossigeno e di etere, e la mescolanza di aria e di etere rimane intatta.

A circa + 150° l' etere soffre nell' aria una specie di combustione, nella quale non formasi nè acqua nè acido carbonico; ma dei prodotti di una composizione diversa e più complicata. Questa combustione appartiene alla specie delle combustioni a basse temperature, delle quali ho trattato nel 1° tomo. Allorchè si fa nell' oscurità cadere stilla a stilla l' etere sopra un mattone riscaldato da + 150° a 160°, scorgesi elevarsi una fiamma azzurra, poco luminosa, accompagnata dall' odore della sostanza che si produce sul filo di platino nella lampana di Davy. Lo stessso fenomeno producesi in modo meno distinto, facendo cadere nell' oscurità l' etere stilla a stilla sull' acqua bollente.

L' etere a contatto dell' aria a poco poco si altera; ne assorbe l' ossigeno e si converte gradatamente in acido acetico e in acqua. Questo cambiamento avviene più sollecitamente coll' aiuto del calore; formasi dell' acido acetico facendo semplicemente bollir l' etere a contatto dell' aria. La presenza di quest' acido non può direttamente scoprirsi, perchè si combina all' etere non iscomposto, in guisa da produrre etere acetico. L' etere non incomincia a presentare reazioni acide, se non quando tal cambiamento è di molto progredito. Quindi si comprende esser difficile conservar l' etere in modo che non vi si formi etere acetico. Deesi conservare in vasi che ne sieno ripieni, ben chiusi e collocati in luogo fresco. Gay-Lussac ha trovato che l' etere puro conservato per varî anni in vaso che n' era ripieno e che fu aperto di tempo in tempo, quando si svaporava (operazione durante la quale il suo punto di bollimento s' innalzava gradatamente da 35°, 6 a 55°, 6) rimaneva un liquore acido. Questo liquore si scioglieva in tutte le proporzioni nell' acqua, e l' acido che conteneva era acido acetico; l' acido solforico concentrato ne separò delle goccie

d'un olio limpido, fluido al calor dell'ambiente e di sapore acrissimo. Aggiungendo al residuo della distillazione, prima alquanto acido idroclorico, poi dell'acido solforico concentrato, raffreddando la massa, se ne seperarono dei fiocchi, i quali si fondevano come cera a 65°. Questa sostanza può distillarsi coll'acqua e, dopo di averla distillata, cristallizza in prismi rettangolari. Ha odore etereo, si scioglie facilmente nell'etere e rimane dopo l'evaporazione di quest'ultimo.

L'etere ch'è stato a contatto coll'aria atmosferica, secondo Dobereiner, contiene 15 per 100 del suo volume di gas *mitrogeno*, ma non contiene affatto ossigeno, giacchè quest'ultimo si combina chimicamente coll'etere.

Lo *zolfo* si scioglie facilmente nell'etere anche a freddo. La soluzione è senza colore; l'odore e il sapor suo vi appalesano il gas solfido idrico. Si può la soluzione unire con piccola quantità di acqua senza che abbandoni zolfo. Contiene circa 0,013 di solfo. All'aria si acidifica, e svaporandola rimane lo zolfo in forma di aghi. L'etere scioglie un poco più di *fosforo*, cioè $2\frac{2}{3}$ per 100 del suo peso. La soluzinne è senza colore, ed è luminosa nell'oscurità. All'aria si acidifica, ed unendola coll'acqua o coll'alcoole abbandona del fosforo; se dopo di averne distillata la metà dell'etere, si fa lentamente raffreddare il residuo, il fosforo se ne deposita in cristalli. Il *cloro* gassoso unito al vapore di etere, ed acceso, produce una leggiera detonazione accompagnata da un deposito di carbone. Se dopo di avere acceso l'etere, s'introduce nel gas cloro, continua a bruciare, depositando gran quantità di carbone. L'etere assorbe il gas cloro, e si trasforma in etere clorato, del quale si tratterà in appresso. Il *iodo* si scioglie nell'etere; nella soluzione ch'è bruna, formasi a poco a poco dell'acido idroiodico. L'etere scioglie il *bromo* con molta avidità, toglie anche questo corpo all'acqua, acquistando un color rosso-gialliccio. La potassa caustica posta a contatto con la dissoluzione eterea s'impadronisce del bromo. Una soluzione di bromo nell'etere, abbandonata per alcuni giorni a sè stessa, perde il color suo, ed allora contiene dell'etere bromato e dell'acido idrobromico.

L'etere si scioglie in una data quantità di acqua; 9 parti di questa ne sciolgono 1 di etere; la soluzione è di una densità di 0,95 ed a 40° bolle ed abbandona l'etere che stilla. Reciprocamente l'etere scioglie $\frac{1}{36}$ del suo peso di acqua, di maniera che l'etere che si è agitato coll'acqua, contiene dell'acqua, di cui si priva distillandolo sul cloruro calcico.

L'etere non si combina con una piccola quantità di acido solforico, ma quando si uniscono questi due liquidi a parti uguali, si combinano. Secondo Boullay, questa mescolanza diventa nera, bolle a 55°, e con la distillazione somministra dell'olio dolce di vino, del gas oliofacente, acido acetico, acido solforoso ed acqua, rimanendo per residuo un corpo in sulle prime resinoide, poi carbonoso. L'etere e l'acido nitrico si scompongono a caldo, producendo acido carbonico, acido acetico, ed acido ossalico. Il gas ossido nitrico è assorbito dall'etere; 1 volume di etere assorbe 5 volumi di gas ciano-

geno. L'etere scioglie l' acido idrocianico senz' alterarsi, e l' acido si conserva in questa soluzione senza scomporsi. Se si satura di gas l' acido idroclorico e si distilla questa soluzione, ottiensi dell' etere idroclorico.

Gli alcali spiegano debole azione sull' etere; ma quando si fanno agire su questo liquido simultaneamente all' aria, determinano, specialmente coll' aiuto di leggiero calore, una formazione rapida di acido acetico, che si unisce all' alcali. Quando si tratta l'etere in vaso chiuso, coll' idrato potassico o calcico secco, acquista odor disaggradevole e scioglie piccola quantità di alcali. Il gas ammoniaco è assorbito abbondantemente dall' etere.

I metalli facili ad ossidarsi, come il piombo, lo zinco, il ferro, lo stagno, si ossidano a poco a poco, allorchè si tengono lungamente nell' etere e si convertono in acetati. L' oro, l' argento, il rame, il bismuto non vi producono cambiamento di sorta. Il potassio, e il sodio vi si ossidano lentamente, svolgendo del gas idrogeno.

L' etere scioglie diversi sali, per esempio, i sali uranici, ferrici, aurici, ecc., come abbiam riferito facendo la storia di questi sali. Tra i prodotti organici, l' etere scioglie principalmente gli olii grassi e gli olii volatili, varie resine (non tutte le resine vi si sciolgono) e talune altre materie organiche, per esempio, il caoutchouc, varî alcali vegetali, ecc. Trattando di tali corpi ho fattto conoscere l' azione che vi spiega l' etere.

L' etere si unisce in ogni proporzione coll' alcoole. Tale mescolanza ha l' odore e il sapore dell' etere, e la presenza dell' alcool non si manifesta se non perchè la densità del liquido è maggiore e più elevato di quello dell'etere puro è il suo punto di bollimento. Si adopera in medicina col nome di *liquore di* Hoffmann, una mescolanza di 2 parti di alcool di 0,83 e di 1 parte di etere di 0,72. Dalton ha determinato le densità di varie mescolanze di etere a 0,72 e di alcool a 0,83 alla temperatura di 20°. I risultamenti delle sue esperienze sono i seguenti:

Etere in centesimi del peso	Densità a 20.°
90	0,732
80	0,744
70	0,750
60	0,768
50	0,780
40	0,792
30	0,804
20	0,816
10	0,828

Così una densità di 0,800 corrisponde ad una mescolanza di 2 parti di alcool ed 1 parte di etere, che si trova prescritta dal Codice svedese (1).

(1) Una volta ottenevasi questa dissoluzione di etere nell' alcool, distillando 2 parti di alcool con 1 parte di acido solforico, ma la proporzione di etere variava sempre nel liquido così ottenuto.

La combinazione dell'etere coll'alcool è scomposta dall'acqua che s'impadronisce dell'alcool, e l'etere si porta alla superficie del liquido. Ma l'acqua non può produrre separazione quando il volume dell'etere non sorpassi $\frac{1}{5}$ di quello della mescolanza, giacchè occorrerebbe allora adoperare una quantità di acqua tanto grande, che l'etere si scioglierebbe, ciò che tanto più facilmente avverrebbe in quanto che la facoltà dissolvente dell'acqua è aumentata dalla presenza dell'alcool nella mescolanza. Se l'etere forma per l'opposto $\frac{1}{4}$ della mescolanza, se ne può separare una porzione, agitando questa mescolanza con un volume di acqua uguale al proprio; una maggiore quantità di acqua scioglierebbe tutto l'etere. Del rimanente l'etere vien separato tanto più compiutamente e da una tanto più piccola quantità di acqua, per quanto contiene meno alcoole.

T. de Sanssure ha procurato di determinare la composizione dell'etere, conducendone il vapore a traverso una canna di porcellana riscaldata al rosso, pesando i prodotti ed analizzandoli con la combustione, ma i risultamenti ai quali è giunto non conducono ad un'espressione così semplice, come i risultamenti dell'analisi dell'alcool allo stesso modo eseguita. Posteriormente Gay-Lussac ha cercato di determinare, come per l'alcool, il peso specifico del vapore di etere; ha egli trovato coll'esperienza, che questo peso specifico era di 2,586. Sommando poi i pesi di due volumi di gas oliofaceote = 1,9608 e d'un volume di vapore di acqua, ha egli ottenuto un peso specifico di 2,5809; donde ha conchiuso che 4 volumi di gas oliofacente ed 1 volume di vapore di acqua avevano prodotto 2 volumi di vapore di etere. La composizione in centesimi dell'etere, calcolata partendo da questo dato, si è trovata perfettamente d'accordo co' risultamenti analitici ottenuti in prosieguo. L'analisi eseguita prima da Dumas e Boullay il giovane, e ripetuta poi da varî chimici, ha costantemente dato il medesimo risultamento, cioè:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	65,05.	4	65,31
Idrogeno	13,85	10	13,33
Ossigeno	21,24	1	21,36

Secondo quest'analisi, l'atomo di etere pesa 468,15.

Divise sono le opinioni sul modo con cui queste parti constitutive trovansi combinate. Ho già indicate di sopra le teoriche rispetto a ciò adottate, affin di render verosimile che, per quanto differenti sembrino essere le ipotesi su la composizione dell'etere, potrebbe essere, che se potessimo scoprire con gli occhi le posizioni relative degli atomi semplici nell'atomo composto di etere, queste fossero parimenti esatte, come è del pari esatto di considerare, per esempio, l'ossido manganoso-manganico come formato di $MnO + Mn^2O^3$, che di considerarlo come composto di $2MnO + MnO^2$ (v. to. v, le Tavole). La teorica secondo la quale si considera l'alcool e l'etere come formati di gas oliofaceote e di acqua, avendo dato per l'uno e per l'altro una composizione in centesimi esatta, era naturale che in sulle prime

prevalesse, ed ora anche è generalmente ammessa dai chimici francesi. Però come abbiam delle ragioni per considerare una gran parte delle sostanze organiche come ossidi di radicali composti, come l'abbiam veduto per gli acidi organici nel 2° tomo, sarebbe inconseguente di considerar l' etere come formato di gas oliofacente e di acqua. Se da una parte è incontrastabile che gli acidi tartrico, acetico, formico son combinazioni di radicali composti coll' ossigeno, dee essere parimenti esatto di riguardar l' etere come composto allo stesso modo. Ed è perciò che sin dalle prime nozioni su la teorica in cui si considera l' alcool e l' etere come formati di gas oliofacente e di acqua, ho cercato di mostrare, che tale teorica poteva usarsi vantaggiosamente per fissar le idee e scolpir nella memoria le proporzioni relative delle parti constitutive de' corpi de' quali trattasi, mà che questi vantaggi non ci autorizzavano ad allontanarci dall' idea fondamentale su la composizione vegetale, val dire dall' ipotesi che considera l'alcool e l' etere come ossidi di radicali composti.

Rispetto al progresso storico dello sviluppo delle idee per la composizione delle varie specie di etere, io ho menzionato che già nel 1807 Thenard ha mostrato, con le sue esperienze su gli eteri acetico e benzoico, che gli alcali scomponevano questi eteri in alcool e in acido acetico e benzoico, i quali si combinavano con gli alcali, e ch' egli da ciò conchiuse che tali eteri erano combinazioni dell' alcool coll' acido. Nel 1823 Dobereiner ha fatto vedere che l' etere formico sembrava pruovare la medesima scomposizione. Nel 1828 Planiava ha tentato di dimostrare l'esatezza della teorica di Thenard con la sintesi dell' etere acetico, ed egli ha trovato che quest' etere conteneva 1 atomo di acido acetico ed 1 atomo doppio di alcoole. A queste proposito nel 1827 procurai di far vedere (Jahresbericht veber die Fortschritte der phys. Wisseuch., presentato il dì 31 marzo 1827) che questi risultamenti analitici e sintetici, fossero anche esatti, e la combinazione contenesse per conseguenza l'atomo di acqua che si può considerare come combinato coll' etere per formar l' alcool, sarebbe più ragionevole di considerare i corpi de' quali si tratta come combinazioni d' un atomo di etere e d' un atomo di acido idrato, perchè hanno le proprietà generali dell' etere e non quelle dell'-alcoole. In un esteso lavoro su la composizione delle varie specie di etere Dumas e Boullay han mostrato nel 1828, che effettivamente questo atomo di acqua non esiste, che gli eteri che contengono acidi, son composti d'un atomo d'acido e d'un atomo di etere, e che l'alcool ottenuto da Thenard era un prodotto della scomposizione. Questa scoverta li ha condotti alla felice idea di considerar l'etere come una base avente la proprietà di combinarsi con gli acidi. Eglino han proposto due ipotesi. Nella prima l'etere è assolutamente una base salificabile, e l'alcool l'idrato di questa base, e fu mestieri considerar la composizione di questi corpi nel modo seguente:

1 volume di vapor di etere, { 1 volume di gas oliofacente.
$\frac{1}{2}$ volume di vapor di acqua. }

1 volume di vapor d' alcool, { $\frac{1}{2}$ volume di gas oliofacente. $\frac{1}{2}$ volume di vapor di acqua.

L'altra ipotesi alla quale han dato la preferenza, consiste in ammettere che il gas oliofacente è come l'ammuniaca, una base energica, che trovasi combinata coll'acqua, allo stato idrato, nell' etere ordinario, con gli acidi e dell' acqua di combinazione negli eteri a ossiadici, e con gl' idracidi senza acqua di combinasione negli eteri formati dagli acidi idroclorico, ed idrobromico. La scuola chimica francese s' è fermata in ultimo luogo a quest' ultima teorica.

L' idea di considerar l' etere come un corpo analogo alle basi, quale che d' altronde fosse il modo di riguardare la sua combinazione ha introdotto nella teorica degli eteri una chiarezza per lo innanzi sconosciuta. Del resto l' esperienza non avendo tardato a dimostrare che il gas oliofacente era privo d' ogni proprietà basica, che non si combinava nè coll' acido solforico acquoso, e concentrato e diluito, nè coll' acido idroclorico o idrobromico, è divenuto impossibile di ammettere la teorica che attribuiva una natura basica al gas oliofacente. Allora si è elevata la quistione: Come bisogna considerare la combinazione di questo corpo analogo alle basi? Nulla è sembrato più naturale e più semplice che di ammettere che la sua combinazione era, in risguardo a quella delle basi organiche, ciò che è la composizione degli acidi in riguardo a quella degli acidi inorganici, val quanto dire, che questo corpo era l' ossido d' un radicale composto d' idrogeno e di carbonio; e che la sua composizione potevasi esprimere con la formola $C^4 H^{10} + O$. Io ho tentato di sviluppare queste idee nel 1833, in un lavoro su la composizione degli atomi organici (1), nel quale ho ammesso come probabile (ciò che troveremo dimostrato più innanzi) che l' etere conteneva 1 atomo di ossigeno sopra 2 atomi di radicale (2). Sebben quest' ossido non manifesta veruna rezione basica, possiede però la proprietà di formar con gli ossiacidi delle combinazioni e neutre ed acide, e di permutare il suo ossigeno pe' corpi alogeni degl' idracidi, nello stesso modo come farebbe un ossido inorganico. Le affinità però non si esercitano nè così rapidamente, nè così immediatamente per l' etere come per

(1) Jahresbericht, etc. presentato il dì 31 Marzo 1833, p. 185 — 197.

(2) Nel suo eccellente Trattato di chimica applicata (t. V, p. 92) Dumas dice che quest' ultima teorica si trova similmente indicata da lui e da Boullay nella loro memoria citata su la composizione degli eteri (Annales de Chimie et de Physique, t. XXXVI, p. 44) ed egli ha rappresentata la composizione di questo corpo con formole simili alle mie. Io ho citato nel testo quanto trovasi esposto in tale Memoria se questo argomento servendomi delle loro proprie parole e delle loro formole, e Dumas stesso non ha avuto nulla ad aggiungere nel suo Trattato in appoggio di quest' assertiva. In un altro lavoro (Annales de Chimie et de Physique, to. LXVI, p. 144) egli dice che delle due teoriche esposte da lui e Boullay, ho io preferita quella che eglino han rigettata, ed ho rigettata quella che avevano ammessa. Il vero si è che io ammetto senza restrizione la loro *idea di considerare l'etere come un corpo analogo alle basi*; ma rigetto come inammissibili le *loro due alternative di considerare la composizione di questi corpi*, cioè che questa base è o il gas oliofaceute, o risulta dalla combinazione di questo gas con 1/2 volume di vapore di acqua.

li corpi inorganici dotati di affinità molto più potenti. Farò in questo luogo un paragone tra la teorica della scuola francese su la composizione degli eteri, e quella che ho sviluppata di sopra. Secondo la prima di queste teoriche si ammette che l' etere è composto d' idrogeno carbonato e di acqua $= C^4 H^8 + H_2O$; sia $C^4 H^8 = X$. Secondo l'altra teorica l' etere è formato di $C^4 H^{10} + O$; facciamo $C^4 H^{10} = Ae$.

Etere	$X + \dot{H}_2$	$\dot{A}e$
Etere ossalico	$X\dddot{C}_2 + \dot{H}_2$	$\dot{A}e\ \dddot{C}_2$
Etere ossalico acido	$X\dddot{C}^2{}_2 + 2\dot{H}_2$	$\dot{A}e\,\dddot{C}_2 + \dot{H}_2\,\dddot{C}_2$
Etere acetico	$X\overline{A} + \dot{H}_2$	$\dot{A}e\overline{A}$
Acetale	$X^3\overline{A} + 3\dot{H}_2$	$\dot{A}e^3\ \overline{A}$
Etere clorato	$X + H_2\, Cl_2$	$Ae\ Cl_2$

Questo specchietto mostra che nell' ultima teorica l'etere si comporta perfettamente come un' ossibase inorganica, e che nella prima ha al contrario grande analogia con le combinazioni dell' ammoniaca, secondo la maniera con cui rappresentiamo la composizione de' sali d' ammonio, si aggiunge l' idrogeno dell' acqua al radicale, il quale si trasforma in ossido mercè l' ossigeno dell' acqua stessa. Ma allora si perviene alle relazioni dell' altra serie, e le due teoriche coincidono perfettamente, osservando tuttavia che non si possono attribuire proprietà basiche al corpo $C^4 H^8$, se non dopo avervi aggiunto dell' idrogeno, come testè abbiamo detto. Ma precisamente perchè, nell' ipotesi, deesi considerar l' idrogeno carbonato come la parte basica dell' etere, il paragone co' sali ammonici diventa difficile. Del resto non si è finora potuto isolare il corpo $N_2 H^4_2$, o l' ossido d' ammonio, ciò che si è però realizzato per l' etere, di maniera che ciò che rimane un' ipotesi probabile pe' sali d' ammonio, è divenuto un fatto per le combinazioni dell' etere.

In prosieguo non considererò dunque l' etere se non come un ossido, ciò ch' esige che il suo radicale sia indicato con un nome particolare, col quale possa formarsi quello dell' ossido. Noi sceglieremo a tale oggetto il nome di *etilo* (da αἰθήρ etere, ed ὕλη, sostanza) proposto da Liebig e daremo in conseguenza all' etere il nome scientifico di *ossido d' etilo*. Dietro i principi della formazione delle formole pe' radicali d' origine vegetale, che abbiam precedentemente proposti, la formola dell' etilo diverrà $= {}^{4}_{10} Ae$, e quella dell' ossido d'etilo $= {}^{4}_{10} \dot{A}e$.

La considerazione delle parti constitutive dell' etere dedotte dal peso specifico del vapore di questo corpo, conduce a risultamenti molto istruttivi. Sopra un volume di gas ossigeno l' etere contiene 4 volumi di vapor di carbonio e 10 volumi di gas idrogeno.

4 volumi di vapor di carbonio	3,3712
10 volumi di gas idrogeno	0,6880
1 volume di gas ossigeno	1,1026
	5,1618

I 15 volumi semplici dell' etere sarebbero condensati in un solo, se la somma di questi numeri fosse uguale al peso specifico del vapore di etere indicato di sopra. Ma il peso specifico del vapore di etere essendo la metà di questo numero, cioè 2,5809, ne segue che questi 15 volumi si son condensati in due. Di questi due volumi uno è ossigeno. Rispetto al vapor di etilo, l'altro volume può esser dell'etilo combinato col l'ossigeno senza condensazione; ovvero può anche essere che 2 volumi di etilo siensi combinati con 1 volume di ossigeno e che 3 volumi siensi ridotti a 2 volumi. Son queste, come è noto, le alternative ordinarie. Nel primo caso troviamo il peso specifico del vapor d' etilo, sottraendo dalla somma ottenuta il peso del gas ossigeno; rimangono allora 4, 0592. Nel secondo caso questo residuo rappresenta il peso di 2 volumi di vapore d' etilo, di guisa che il peso specifico di questo corpo è la metà di questo numero, 0,2,0296. Si può pruovare l' esatezza di quest'ultimo risultamento col peso specifico del vapore del cloruro d' etilo, 2 volumi del quale sono formati di un volume di gas cloro e di un volume di vapore d' etilo, senza condensazione, l'ultimo dei quali pesa 2,0296. I 7 volumi semplici delle parti constitutive dell' etilo si son per conseguenza condensati in 1 volume con la combinazione.

Dietro ciò, l' ossido d'etilo allo stato di vapore contiene 1/2 volume di ossigeno ed 1 volume di etilo. È dunque formato di 2 volumi o atomi di radicale e di un volume o atomo d' ossigeno. L'atomo di etilo è composto di:

	Atomi.	Per cento.
Carbonio.	2	83,006
Idrogeno.	5	16,994

Il peso dell'atomo semplice è 184, 175; l'atomo doppio pesa 368,350. Forse si giungerà un giorno ad isolare questa combinazione. L' ossido d' etilo forma con gli acidi delle combinazioni e neutre ed acide. I sali son composti d' un atomo di ossido d' etilo, d' un atomo di acqua e di 2 atomi di acido, sono per conseguenza analoghi ai sali acidi delle basi inorganiche; il tartrato acido di potassa, per esempio, è composto d' un atomo di tartrato di potassa, e d' un atomo di acido tartrico idrato. Quest' acqua può sostituirsi con altre basi ed allora formansi de' sali neutri doppî.

Similmente, il tartrato acido d' ossido d'etilo è formato d' un atomo di tartrato di ossido d' etilo neutro e d'un atomo d' idrato d'acido tartrico, la cui acqua può esser sostituita dalle basi con formazione di sali doppî, ne' quali l' ossido d' etilo constituisce una delle basi. All' epoca in cui non conoscevasi ancora la vera natura de' sali acidi dell' ossido d' etilo, si dissero in sulle primi *acidi vinici* (Weinsacuren) e dopo *acidi eterici*. In tutto quel che precede ho sempre adoperato i nomi empirici, perchè non aveva ancora sviluppate le mie idee su la composizione dell' etere, ma in prosieguo non adopererò se non i nomi scientifici, per indicare le combinazioni delle quali sarà discorso. Le combinazioni neutre dell' ossido d' etilo con gli acidi sono ordinariamente liquide al calor dell'ambiente, si distinguono per

l'odore analogo a quello dell'etere, e pel sapore abbrucciante e dolcigno, proprio di questo stesso corpo. Talune di queste combinazioni cristallizzano, e rassomigliano alle altre per l'odore e sapor loro. Son poco solubili nell'acqua, ma si sciolgono nell'alcool e nell'etere. Sol di rado e spessissimo incompiutamente si giunge a scomporle per doppia scomposizione. La separazione dell'ossido d'etilo dall'acido la mercè degl'idrati alcalini esige una reazione molto prolungata, dippiù, non si riesce sempre ad ottener tutto l'acido combinato coll'alcali. Separandosi *in statu nascenti*, l'etere si combina coll'acqua dell'idrato per formare dell'alcool, di maniera che non si ottien giammai l'ossido d'etilo con questo processo, ma l'alcool, come l'abbiam già veduto trattando di quest'ultimo. È certamente possibile esistere un idrato d'ossido d'etilo composto allo stesso modo dell'alcool, che si produca anche nell'atto della separazione dell'ossido d'etilo mercè l'idrato alcalino, e che si trasformi immediatamente in alcool, analogamente a quanto sappiamo che l'acido cianico idrato si trasforma in acido cianurico. Le combinazioni dell'ossido d'etilo co' corpi alogeni rassomigliano alle combinazioni dell'ossido d'etilo con gli acidi, assolutamente come i sali aloidi d'un radicale inorganico rassomigliano ai sali formati dalla combinazione dell'ossido di questo radicale con gli ossiacidi.

Lo studio delle varie specie di etere trovasi considerabilmente renduto facile dalla descrizione delle combinazioni dell'ossido d'etilo con gli ossiacidi: incominceremo quindi dalla storia di queste ultime.

Solfato d'ossido d'etilo. L'acido solforico non forma coll'ossido d'etilo combinazione neutra da potersi isolare. Il solfato d'etilo ottiensi sempre in istato di sale doppio in combinazione con un altro solfato.

Bisolfato d'ossido d'etilo $^{4}_{10}\dot{A}c\,\dddot{S} + \dot{H}^2\,\ddot{S}$, *acido solfovinico*, *acido solfoeterico*. Nell'esporre la teorica della formazione dell'etere ho fatto la storia della scoperta di questo corpo acido, ed ho indicate le ricerche fatte su la sua composizione, fino ad Hennel e Serullas. I risultamenti di tali ricerche avevan fatto credere che fosse formato d'acido solforico, d'idrogeno carbonato e d'acqua combinata, fino a che Serullas provò che dovea considerarsi come un bisolfato di etere. Alcune più recenti sperienze di Liebig, Woehler e Magnus su la composizione de' sali doppî, han sembrato mostrare che al contrario questi sali contenevano sempre 1 atomo di acqua, col quale l'etere potevasi considerar come combinato allo stato di alcool; da allora questo corpo acido si è preso per una combinazione di acido solforico ed alcool, quando Marchand ha mostrato che il sale doppio di potassa cristallizza senz'acqua, ed in conseguenza non poteva contenere alcool, e che mercè l'evaporazione nel vôto su l'acido solforico, giungevasi anche a privar tutti gli altri sali doppî di tutta la loro acqua combinata.

Per ottenere il bisolfato di ossido di etilo in istato isolato, si mescola una parte di alcool raffreddato con una mescolanza frigorifera, con 1 a 2 parti d'acido solforico di 1,85, avvertendo di evita-

re il riscaldamento della mescolanza, nel qual caso prenderebbe una tinta gialla o bruna. Il liquore che deve esser liquido, si allunga con acqua e si neutralizza col carbonato piombico o col carbonato baritico. L'acido solforico forma un sale insolubile, che si separa con la filtrazione della soluzione del sale doppio d'ossido d'etilo; la quale soluzione si svapora poi a mite calore, per discacciarne tutto l'alcoole. Si scompone il sale baritico coll'acido solforico diluito, od il sale piombico col gas solfido idrico; si filtra il liquore e si abbandona all'evaporazione spontanea, in un luogo secco, o si concentra mettendolo nel vòto a fianco ad un vaso contenente dell'acido solforico.

Si scompone come l'acido iposolforico, quando si spinge la svaporazione troppo oltre. Vogel ha ottenuta questa combinazione acida in forma d'un liquido d'un peso specifico di 1,319, d'una consistenza oleacea, e d'un sapor acido pizzicante. Questa combinazione si scompone quando si riscalda al calor del bollimento; l'acido solforico si unisce coll'acqua per produrre dell'acido acquoso, e l'ossido d'etilo si trasforma in alcool a scapito dell'acqua. La soluzione di questa combinazione nell'acqua soffre una parziale scomposizione, ma analoga alla precedente, anche quando si conserva lungamente. Allorchè si riscalda la soluzione giunta ad una data concentrazione, non si ottien alcool, ma etere ed acido solforico acquoso. Ma quando la soluzione è giunta al suo massimo grado di concentrazione, le parti costitutive dell'ossido d'etilo reagiscono su l'acido solforico; distilla un corpo oleaco, ma nel tempo stesso l'acido si colora e svolgesi dell'acido solforoso. Distillandola coll'acetato o col formato di potassa, ottiensi dell'acetato o del formato d'ossido d'etilo e rimane del solfato di potassa nella storta. Il cloro e l'acido nitrico distruggono l'ossido d'etilo in questa combinazione acida, e rimane dell'acido solforico idrato per residuo. È formata di 61,235 di solfato d'ossido d'etilo e di 38,765 d'acido solforico acquoso, ed il suo atomo pesa 1582,955. In 100 parti trovansi:

		Atomi.
Acido solforico. . . .	63,32	2
Ossido d'etilo	29,57	1
Acqua	7,11	1

I chimici che considerano questa combinazione come un acido particolare, cioè come acido solfo-eterico, rappresentano la sua composizione allo stato anidro nel modo seguente.

				Atomi
	Acido solforico . . .		68,1637	2
Ossido d'etilo	Carbonio	20,7924	. . . 31,8363	4
	Idrogeno	4,2434		10
	Ossigeno	6,8005		1

Secondo questa composizione il suo atomo pesa 1470,476, la sua capacità di saturazione = 6,8005 e si considerano i sali doppi come

combinazione di 1 atomo di quest' acido e di 1 atomo della base inorganica. Quando l' acqua dell' acido solforico acquoso è surrogata da un' altra base, formansi de' sali doppî, degli etero-solfati. Questi sali si sciolgono nell' acqua e nell' alcoole. Han quasi tutti uno splendore iridescente e sono untuosi al tatto. Si scompongono con la distillazione secca, producendo olio dolce di vino contenente acido solforico (del quale parleremo di qui a poco), acido solforoso, acido carbonico, acqua, gas oliofacente, e rimanendo nella storta la base inorganica combinata coll' acido solforico, non che del carbone. Distillati con la calce non ispenta, somministrano una mescolanza d' olio dolce di vino, d' acido solforico acquoso e di alcool; allo stato d' idrati, o quando adoperasi l' idrato di calce, somministrano solamente alcoole. Possono essere infiammati all' aria libera, e bruciano allora con fiamma. Le loro soluzioni nell' acqua si scompongono lentissimamente e con una prolungata ebollizione, passa dell' acqua e dell' alcool e formasi nel liquido un bisolfato. Distillandole allo stato secco coll' acido solforico contenente 1/4 di acqua, si può in parte impedire la trasformazione dell' ossido d' etilo in alcool, ed ottiensi una mescolanza d' ossido d' etilo con più o meno di alcool, a norma della più o meno conveniente quantità di acido adoperata. Quando si distillano dopo averle mescolate con sali, la cui parte elettrico-negativa possa produrre delle combinazioni volatili coll' ossido d'etilo o col radicale di quest' ossido, tali combinazioni si formano, e rimane un solfato neutro. Molti di questi sali doppî contengono dell' acqua di cristallizzazione, che varî di essi perdono compiutamente, allorchè, dopo averli polverizzati, esponsi per lunga pezza nel vòto sull' acido solforico.

La maniera più vantaggiosa di preparare questi sali doppî, è di precipitare col carbonato o col solfato della base, i sali solubili di barite, di calce, d' ossido di piombo, ottenuti preparando il bisolfato d' ossido d' etilo. Allorchè questo metodo non è praticabile, si scioglie semplicemente la base nel bisolfato d' ossido d' etilo, privato col metodo ordinario, della barite, della calce o dell' ossido di piombo. Nella descrizione de' sali seguenti ho profittato delle indicazioni di Marchand, il quale ha recentemente pubblicato un esteso lavoro su questa materia.

Solfato etilo-potassico, $\dot{Ae}\ddot{\ddot{S}} + \dot{K}\ddot{\ddot{S}}$, solfo-vinato o etero-solfato potassico (1). Cristallizza facilmente in grandi cristalli in forma di tavola trasparenti, allorchè lasciasi svaporare liberamente in un luogo caldo una soluzione alquanto concentrata di questo sale; una gran porzione effiorisce in questa operazione. Ha sapor dolcigno, salino e rinfrescativo. È inalterabile all' aria e solubilissimo in acqua. Cento parti di acqua ne sciolgono 127 a + 17°. È insolubile nell'etere e nell'alcool anidro. Non contiene acqua di cristallizzazione. Non si può fondere senza scomporlo in parte: la scomposizione incomincia già a 100°. È formato di $\dot{Ae}\ddot{\ddot{S}} = 47{,}045$ e $\dot{K}\ddot{\ddot{S}} = 52{,}955$ e contiene 28,63 per 100 di potassa e 22,72 per 100 d' ossido d' etilo. Il suo peso atomistico è 2060,396.

(1) Come questa sinonimia si adatta ai sali seguenti, mi limiterò ad indicarla qui solamente.

Solfato etilo-sodico, $\dot{Ae}\,\ddot{S} + \dot{Na}\,\ddot{S} + 2\dot{H}_2$. Effiorisce con tanta facilità che è difficile di ottenerlo in cristalli ben terminati. Forma tavole trasparenti esagonali che all' aria calda effioriscono, e perdono anche nel vòto sull' acido solforico tutta la loro acqua di cristallizzazione che giunge a 10,78 per 100. Si fonde in un liquido chiaro a $+ 86°$. Il sale anidro non è fusibile, riscaldato da 100° a 108° si scompone. Si umetta all' aria umida. Cento parti di acqua a $+ 17°$ sciolgono 165 parti del sale anidro. È insolubile nell' etere; ma l' alcool lo scioglie, e tal soluzione, saturata al punto del bollimento, deposita una combinazione di questo sale coll' alcool, nella quale quest' ultimo surroga l' acqua di cristallizzazione; la stessa combinazione si precipita in polvere cristallina, aggiungendo dell' etere alla soluzione.

Solfato etilo-ammonico. $\dot{Ae}\,\ddot{S} + \dot{N}_2 H_2^4\,\ddot{S}$. Forma, coll' evaporazione spontanea, considerevolmente efflorendo, de' cristalli deliquescentissimi, che non contengono acqua di cristallizzazione. È anche solubile nell' alcool e nell' etere, e da questi veicoli cristallizza senza alterazione. Si fonde a $+ 62°$, senza diminuzione di peso. Incomincia a scomporsi solamente a 108°, svolgendo dell' alcool e dell' olio dolce di vino. Marchand ha formato con questo sale doppio e col sale doppio potassico, una combinazione composta secondo la formola $(\dot{Ae}\,\ddot{S} + \dot{N}_2 H_2^4\,\ddot{S}) + 2\,(\dot{Ae}\,\ddot{S} + \dot{K}\,\ddot{S})$. Cristallizza questa coll' evaporazione spontanea da una soluzione di 6 parti del sale doppio ammonico e di 7 parti del sale doppio potassico. Riscaldato a 100° ha dato dell'acido idrocianico, indipendentemente dagli ordinarî prodotti della scomposizione.

Solfato etilo-litico, $\dot{Ae}\,\ddot{S} + \dot{L}\,\ddot{S} + 2\dot{H}_2$. Ottiensi, sebben difficilmente in grossi cristalli trasparenti, coll' evaporazione della sua soluzione nel vòto sull' acido solforico. Il sale si scomporrebbe se si adoperasse il calore per favorire l' evaporazione. Cade sollecitamente in deliquescenza; è solubilissimo nell' alcool ed insolubile nell' etere.

Solfato etilo-baritico, $\dot{Ae}\,\ddot{S} + \dot{Ba}\,\ddot{S} + 2\dot{H}_2$. Cristallizza coll' evaporazione a mite calore in tavole lucide e limpide, o in prismi romboidali, inalterabili all'aria. Cento parti di acqua a $+ 17°$ sciolgono 108,5 parti di questo sale. È insolubile nell' alcool freddo, l' alcool bollente gli toglie la metà della sua acqua di cristallizzazione, e scioglie una piccola quantità del sale. Riscaldato a $+ 50°$ in una corrente di aria secca, o nel vòto sull' acido solforico, perde tutta l' acqua che giunge ad 8,48 per 100. Tra $+ 100°$ e 110° formasi dell' olio dolce di vino, dell' alcool, ecc.

Solfato etilo-strontico, $\dot{Ae}\,\ddot{S} + \dot{Sr}\,\ddot{S}$. Cristallizza come il sale precedente, ma non contiene acqua. L' ebollizione lo scompone, anche quando la soluzione è allungatissima, precipitasi del solfato strontico, e formasi dell' alcoole.

Solfato etilo-calcico, $\dot{Ae}\,\ddot{S} + \dot{Ca}\,\ddot{S} + 2\dot{H}_2$. Cristallizza coll' evaporazione da una soluzione sciropposa, in tavole quadrilatere, limpide a spigoli acuti. È solubilissimo in acqua; ad 8° questo liquido ne scioglie una quantità uguale al suo peso; 100 parti di acqua a $+ 17°$ ne sciolgono 124,7 parti; a $+ 30°$, 158 parti, ed a 100° si

scioglie quasi in tutte le proporzioni. L'alcool gli toglie prima la sua acqua di cristallizzazione, e poi lo scioglie. L'etere lo precipita dalla soluzione in questo veicolo. Nel vòto, al di sopra di un vaso pieno d'acido solforico, perde la sua acqua, che giunge a 10, 9 per 100: pruova la stessa perdita esponendolo ad un calore di + 80°. Scacciata quest'acqua può riscaldarsi a 100° senza che si scomponga. Allorchè s'innalza la temperatura fino a 110° dà dell'etere puro, senza fondersi, e sol molto dopo svolgonsi altri prodotti della scomposizione. Regolando con molta diligenza la distillazione, ottiensi un residuo senza carbone. Il sale somministra molto olio dolce di vino con una rapida distillazione. Il sale cristallizzato contiene 17,354 per 100 di calce e 22,82 per 100 di etere, e il suo peso atomistico è 2051,454. Si adopera spesso questo sale, non che il sale potassico per le doppie scomposizioni; ho perciò esattamente indicata la sua composizione.

Solfato etilo-magnesico, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{M}g\,\dddot{S} + 4\dot{H}_2$. Cristallizza in tavole quadrilatere o in prismi a quattro pani, che efflorescono all'aria, si sciolgono facilmente nell'acqua, ma sono insolubili nell'alcool e nell'etere. L'alcool bollente gli toglie l'acqua che contiene: Posto nel vòto a fianco ad un vaso ripieno di acido solforico, o riscaldato ad 80° perde la metà della sua acqua = 2 atomi; perde già l'altra metà a + 90°. Tutta la sua acqua giunge a 20,65 per 100.

Solfato etilo-alluminico, $3\,\dot{A}e\,\dddot{S} + \dddot{A}l_2\,\dddot{S}^3 + 4\,\dot{H}_2$. Dopo la svaporazione nel vòto forma una massa gommosa, con leggiere vestigia di cristallizzazione. Svaporandolo a mite calore ed anche nel vòto si scompone. All'aria cade in deliquescenza, e si scioglie nell'alcoole.

Solfato d'ossido d'etilo e di protossido di manganese, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{M}n\,\dddot{S} + 4\,\dot{H}_2$. Cristallizza in tavole color d'aurora, inalterabili all'aria, solubili nell'acqua e nell'alcool, ed insolubili nell'etere. Non perde se non difficilmente la sua acqua di cristallizzazione, che giunge a 19,01 per 100.

Solfato etilo-ferroso. Questo sale formasi con isvolgimento di gas idrogeno, quando si scioglie il ferro nel bisolfato d'ossido d'etilo. Cristallizza da una soluzione concentrata in prismi quadrilateri verdicci che all'aria facilmente si scompongono.

Solfato etilo-ferrico. Cristallizza difficilmente in tavole gialle deliquescenti, e facilmente scomponibili all'aria.

Solfato etilo-cobaltico, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}o\,\dddot{S} + 2\dot{H}_2$. Cristallizza in belli cristalli voluminosi d'un rosso carico, solubilissimi nell'acqua e nell'alcoole. Non perde la sua acqua se non a 94°. Tale acqua giunge a 9,5 per 100.

Solfato etilo-nichelico, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{N}i\,\dddot{S} + 2\dot{H}_2$. Forma cristalli verdi e granosi.

Solfato etilo-zinchico, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{Z}n\,\dddot{S} + 2\dot{H}_2$ Forma cristalli limpidi in forma di tavole, solubilissimi nell'acqua e nell'alcool. Perde la sua acqua = 10,23 per 100 a + 50° o nel vòto. Allorchè lungamente conservasi nel vòto diventa umido ed abbandona dell'etere, di guisa che da ultimo riman per residuo solfato zinchico ed acido solforico.

Solfato etilo-cadmico, $\dot{Ae}\,\dddot{S} + \dot{Cd}\,\dddot{S} + 2\dot{H}$. Cristallizza in lunghi prismi limpidi, solubili nell' acqua e nell' alcoole. Si può con quest' ultimo privar del solfato che vi si trova mescolato.

Solfato etilo-uranoso. Forma una massa efflorita d' un verde gialliccio, somigliante ai cavolifiori, solubilissima in acqua, difficilmente solubile nell' alcoole. L' ebollizione lo scompone facilmente. Diventa liquido all' aria.

Solfato etilo-uranico. Si dissecca in crosta salina gialla, e già si scompone a 60°.

Solfato etilo-mercurico, $\dot{Ae}\,\dddot{S} + Hg\,\dddot{S}$. Massa salina gialla, deliquescente, che si scompone facilmente, anche al calor dell'ambiente.

Solfato etilo-piombico. 1°. *Sale neutro*, $\dot{Ae}\,\dddot{S} + \dot{Pb}\,\dddot{S} + 2\dot{H}$. Cristallizza con ben regolata svaporazione in belle grandi tavole limpide; è solubile in acqua e in alcoole, reagisce a modo degli acidi, e perde la sua acqua $=$ 7,28 per 100 mettendola nel vôto. Quest' acqua non può essere scacciata dal calore, senza una compiuta scomposizione del sale. Di tutt'i sali somministra la maggior quantità d' olio dolce di vino. Questo sale si scompone lentamente al calor dell' ambiente, ed in un vaso ermeticamente chiuso, svolgendo dell'etere e dell'olio dolce di vino, ciò che fa non sia giammai senza odore. 2.° *Sale basico*, $\dot{Ae}\,\dddot{S} + \dot{Pb}\,\dddot{S} + \dot{Pb}$. Formasi quando si fa digerire il sale neutro coll' ossido piombico recentemente precipitato. Ottiensi di questa maniera una disoluzione che non reagisce nè a modo degli acidi, nè delle basi, non è cristallizzabile e si dissecca in massa perfettamente amorfa, la quale si scioglie e nell'alcool, e nell' acqua. L' acido carbonico ne precipita la metà d' ossido piombico. Questo sale è molto più stabile del sale neutro. Alla distillazione secca somministra soltanto dell' alcool e dell' olio dolce di vino. Non contiene acqua.

Solfato etilo-rameico. $\dot{Ae}\,\dddot{S} + \dot{Cu}\,\dddot{S} + 4\dot{H}$. Forma grandi tavole ottagone azzurre, inalterabili all' aria, solubilissime in acqua e in alcoole. Non perde l' acqua nè nel vòto, nè a 100°. Ad alcuni gradi sopra di questo termine il suo acido incomincia a pruovare una compiuta scomposizione. Contiene 18,62 per 100 di acqua. Non sembra formare combinazioni coll' ammoniaca.

Solfato etilo-argentico, $\dot{Ae}\,\dddot{S} + \dot{Ag}\,\dddot{S} + 2\dot{H}$. Forma piccole scaglie cristalline, brillanti, solubili in acqua e in alcoole, e contenenti 7,15 per 100 di acqua, che non può essere scacciata nè col calore, nè nel vôto.

Acido etionico ed *acido isetionico*. Questi due corpi acidi sono stati scoverti da Magnus. Fino a che la loro vera natura non sia conosciuta, conserverò i nomi empirici che questo chimico ha loro dati. Queste combinazioni si ottengono nel modo seguente: Si conducono i vapori di acido solforico anidro nell' alcool anidro, raffreddato con mescolanza refrigerante composta di neve ed acqua. Si fan giungere questi vapori lentamente, affin di prevenire ogni elevazione di temperatura, fino a che l'alcool siasi trasformato in un liquido giallo ed oleaceo. Se vi si è fatto giungere troppo acido solforico, l' eccesso si

separa con la cristallizzazione; quindi si aggiunge ancora un poco di alcool, e si agita finchè l'acido si disciolga. In questa operazione i 3/4 di acido solforico si trasformano in un acido eterizzato, dotato di diverse proprietà dell'acido precedente, e l'altro 1/4 forma una combinazione d'un atomo di acido solforico con 3 atomi di acqua. Magnus chiama l'acido formato con questo processo *acido etionico*, (da etere e θειον solfo). Il liquido precedente non si riscalda più allorchè vi si aggiunge dell'acqua; saturato con carbonato baritico, produce l'etionato baritico che non cristallizza coll'evaporazione, e che, allo stato secco, è insolubile nell'alcoole. Queste due proprietà lo distinguono dal solfato etilo-baritico, precedentemente descritto. Quando si precipita intieramente la barite coll'acido solforico, ottiensi un liquido acido, che l'ebollizione scompone dando luogo a taluni prodotti che descriveremo in prosieguo.

Il sale baritico non produce olio dolce di vino con la distillazione secca, ma molto acido solforico di odore empireumatico. Analizzando questo sale, Magnus ha trovato che aveva precisamente la medesima composizione del solfato etilo-baritico, e che in conseguenza n'era modificazione isomerica. Questo è all'incirca quanto si conosce di questo corpo.

Facendo bollire l'acido etionico separato dalla barite, formasi dell'acido solforico libero ed un altro acido eterificato, alquanto meno alterabile dell'acido etionico, ma allo stesso modo composto sopra 100 parti ed avente il medesimo peso atomistico di quest'ultimo e del bisolfato etilico. Magnus ha dato a quest'acido il nome di *acido isetionico* (da ἴσος somigliante). Allorchè si fa bollire l'etionato baritico formasi dell'isetionato baritico e si precipita del solfato baritico.

Liebig il quale ha ripetute e verificate le sperienze di Magnus, indica il metodo seguente per la preparazione dell'acido isetionico. Si satura a 0° dell'etere col vapore di acido solforico anidro. In questa preparazione non può evitarsi la formazione dell'acido solforoso: la massa alla fine prende la consistenza d'uno sciroppo. Si mescola esattamente con altrettanto il suo volume di etere e quindi con 4 volumi di acqua, i quali separano dell'etere non alterato e dell'olio dolce di vino, che vi si trovava disciolto, e che se ne toglie. Si fa allora bollire il liquido acido per tre ore, e fino a che dileguasi qualunque vestigio di acido solforoso e di alcool, e si sostituisce continuamente l'acqua che si svapora. Il liquido si colorisce in bruno. Si satura con carbonato baritico, si filtra e si svapora a metà il liquore filtrato. Formasi allora, ma spezialmente durante il raffreddamento, una crosta salina alla superficie del liquido. Questo sale contiene un quarto acido eterificato sul quale ritornerò in appresso.

Si mescola allora il liquore con altrettanto il suo volume di alcool, che precipita ancora una porzione di questo sale. Il liquore filtrato e svaporato quasi a consistenza sciropposa, deposita dell'isetionato baritico purissimo.

L'acido separato dalla barite, mercè l'acido solforico, può svaporarsi col calore a consistenza sciropposa, ma non si è potuto ottenere allo stato solido. Ha sapore acidissimo, ma per nulla caustico. Come acido è dotato di forti affinità, sviluppa dell'acido idroclorico

col sal marino, e scaccia l'acido acetico degli acetati, senza che si formi cloruro di etilo o acetato etilico, come avviene col solfato etilico acido. Forma con le basi de' sali neutri, facilmente solubili. I sali che produce con gli alcali e con le terre alcaline tollerano una temperatura di $+ 300°$ senza scomporsi. Questi sali sono isomerici co' sali etilici doppi corrispondenti, tranne soltanto che il quantitativo d'acqua di cristallizzazione può variare.

Magnus ha osservato e Liebig l' ha verificato, che questi sali con eccesso della base organica non potevano dare veruno indizio di alcool nè di etere; donde segue che il corpo organico non vi funziona da base, ma che è combinato coll' acido, di maniera tale che entra con esso come parte costitutiva nella composizione de' sali. Così, allorchè si tratta l' isetionato potassico coll' idrato potassico, il corpo organico non se ne separa, ma ad una data temperatura scorgonsi de' prodotti della scomposizione di questo. Liebig ha scoverto che si svolge molto acido solforoso, allorchè si scompone questa massa disciolta nell' acqua coll' acido idroclorico. Come il solfato etilo-potassico non presenta questo fenomeno, e l' iposolfato potassico lo manifesta, Liebig ha conchiuso che l'acido isetionico conteneva dell' acido iposolforico e gli ha detto il nome di acido etero-iposolforico.

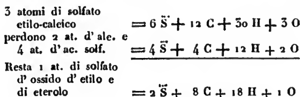
Per ispiegar quindi la composizione dell' acido, Liebig ammette la formola $(C4\ H^8\ O)\ \ddot{S}_2 + \dot{H}_2$, come probabilmente rappresentandola. Questa formola contiene tutti gli atomi necessarî perchè questo acido sia isomerico col bi-solfato etilico anidro. Tuttavia, esponendo l' isetionato potassico e l' isetionato baritico ad una temperatura di $+ 350°$ non se ne può separar acqua, ciò che per altro dovrebbe avvenire se l' acido contenesse quest' acqua bella e formata. Liebig non ispiega questo fenomeno.

L' idea di Liebig, che l'acido isetionico contiene dell'acido iposolforico essendo renduta probabile, per non dir certa, da varie circostanze, come l' ho già dimostrato trattando dell' acido vegeto-solforico, la più semplice maniera di rappresentare la composizione di quest' acido sembra consistere ad ammettere che un atomo di ossigeno dell' acido solforico si porta su l' ossido d' etilo, di maniera che due atomi di acido solforico producono un atomo d' acido iposolforico e che l' ossido etilico si trasforma in perossido $= C4\ H^{10}\ O^2 + \dddot{\ddot{S}}_2$. Questa teorica spiega perchè gli alcali non separano nè alcool nè etere e perchè una temperatura che ordinariamente scaccia l' acqua di cristallizzazione degli altri sali, non la scaccia dai sali de' quali è discorso. Se questa formola è esatta, deesi chiamare quest' acido perossido etilo-iposolforico (Æthyl-superoxyd-Unterschwefelsaeure) :

Dietro ciò è formato di	acido iposolforico	61,368
	perossido d' etilo	38,637

Il suo peso atomistico e la sua capacità di saturazione sono gli stessi del bisolfato etilico, e l' acido satura una quantità di base uguale a quella che l' acido iposolforico solo saturerebbe. Può prendersi, per sua formola, l' espressione $\frac{4}{10}\ \text{Ä}e\ \dddot{\ddot{S}}_2$.

Per ispiegare la formazione del solfato d' ossido d' etilo e di eterolo , mercè del solfato etilo-calcico con eccesso di calce , Liebig forma lo specchietto seguente :



3 atomi di solfato etilo-calcico	$= 6\,\ddot{\ddot{S}} + 12\,C + 30\,H + 3\,O$
perdono 2 at. d' alc. e 4 at. d' ac. solf.	$= 4\,\ddot{\ddot{S}} + 4\,C + 12\,H + 2\,O$
Resta 1 at. di solfato d' ossido d' etilo e di eterolo	$= 2\,\ddot{\ddot{S}} + 8\,C + 18\,H + 1\,O$

Eterolo ed *eterina*. Il corpo separato nella maniera esposta di sopra , con la potassa o coll' acqua calda , tosto si scompone in due altri corpi , uno de' quali è liquido e conserva il nome di eterolo , e l' altro è cristallino ed è stato chiamato da Liebig eterina. Spesso quest' ultimo si deposita in così gran quantità , che l' eterolo n'è all' istante intorbidato. Si può separar l' uno dall' altro esponendo la mescolanza per varî giorni ad un freddo intenso in vaso aperto. Quando non si deposita più nulla si versa la mescolanza sopra un filtro umido , mantenuto a 0° col ghiaccio di cui si circonda ; e si fa seccar la carta , dopo di averne separato tutto l' acido libero col lavamento. L' eterolo passa e l' eterina rimane sul filtro. Si toglie tutto l' eterolo che potrebbe restare attaccato all' eterina , comprimendo questa tra carta sugante.

L' *eterolo* è leggermente gialliccio , alquanto denso , ed ha l' apparenza dell' olio d' ulive. Ha odor paticolare , aromatico , disaggredevolissimo, e che il vaso conserva per lungo tempo. Anidro, è cattivo conduttore dell' elettricità, ma una piccola quantità di acqua basta per renderlo bnon conduttore. Il suo peso specifico è di 0,921. Bolle a 280°. A — 25° ha la consistenza della terebintina e a — 35° si solidifica. È solubile nell' alcool e nell' etere.

L' *eterina* purificata ridisciogliendola nell' alcool e facendola cristallizzare di nuovo forma de' lunghi prismi senza colore , duri , fragili , scricchiolano sotto i denti ; è senza sapore , ed ha un odor somigliante a quello dell' eterolo, ma soltanto a caldo. Il peso specifico è 0,980; il punto di fusione 110°. A 260° bolle e si volatilizza senza alterazione. È solubile nell' alcool , e l' etere lo scioglie anche meglio.

Le analisi di Hennel e di Serullas mostrano che questi corpi contengono il doppio di atomi di carbonio che d' idrogeno e che tutti e due han la medesima composizione sopra 100 parti ; ma vi sono state perdite in tali analisi. Così Serullas ha trovato 85,5 di carbonio, 13,3 d' idrogeno ed 1,8 di perdita. Questa perdita dipende forse da una piccola porzione di solfato d' ossido d' etilo e di eterolo non iscomposto. L' eterolo è probabilmente $= C^4\,H^8$. La sua composizione non che la costituzion sua possono dedursi dall' analisi del solfato d' ossido d' etilo e di eterolo. Ma il peso atomistico dell' eterina non è conosciuto. Questa sostanza è una delle numerose combinazioni cristallizzabili di $C\,H^2$, il cui peso atomistico non può determinarsi , perchè non si combinano in proporzioni diffinite con altri corpi.

Olio di vino, oleum vini. — Con questo nome gli antichi chimici hanno indicato un corpo oleaceo, che ottiensi distillando l' etere, ottenuto coll' antico processo, col latte di calce. Questo corpo si ha pure prepararando il gas oliofacente coll' alcool e l' acido solforico, e facendo passare il gas a traverso un recipiente fortemente raffreddato con mescolanza frigorifera. L' olio dolce di vino sciolto nell' etere si condensa allora nel recipiente. Nella preparazione dell' etere, non formasi se non verso la fine dell' operazione, allora svolgesi contemporaneamente all' etere e si scioglie in questo corpo. Sembra risultare dalla mescolanza dell' olio di vino con un altro corpo meno di questo ricco d' idrogeno. Il suo peso specifico è di 0,914 a + 10°, 5. Può distillarsi senza alterarlo. È insolubile nell' acqua, poco solubile nell' alcool, ma solubilissimo nell' etere. Trattato coll' idrato potassico, diventa senza colore. L' acido solforico lo scioglie colorandosi in nero. L' acqua lo precipita da questa soluzione; così precipitato è senza colore, ma s' ignora se sia alterato. Posto a contatto coll' acido nitrico concentrato s' infiamma, rimanendo un residuo di odor di muschio. Il cloro lo trasforma in massa resinosa d' un giallo chiaro Secondo Ehrardt l' esposizione all' aria lo renderebbe viscoso come la terebintina e più solubile nell' alcoole. Dumas e Boullay, non che Liebig, che l' hanno analizzato, l' han trovato composto come qui appresso:

	D. e B.	L.	Atomi	Calcolato.
Carbonio . . .	88,52	87,72	2	89,09
Idrogeno . . .	11,42	11,60	3	10,91

Come non sembra se non una mescolanza, queste analisi c' insegnano soltanto che non è identico all' eterolo. Forse risulta dal corpo $C^4 H^8$, del quale 2 atomi d' idrogeno adopererebbonsi a ridurre 1 atomo di acido solforico in acido solforoso, di maniera che resterebbe $C^4 H^6$, combinazione della medesima composizione del radicale dell' acido acetico.

Bi-fosfato etilico, $\underline{A}e\,\dddot{P}_2 + \dot{H}_2$. È stato scoverto da Lassaigne, ma le sue proprietà sono state indagate da Pelouze, poi confermate da Liebig. Quest' ultimo ha corretto la maniera di vedere di Pelouze mostrando che non già l' alcool ma l' etere trovasi in questo corpo combinato coll' acido fosforico.

Pelouze indica il seguente processo per ottenere questo corpo acido: si mescolano 100 di alcool di 95 per 100, con 100 parti di acido fosforico concentrato a segno da formare un liquido sciropposo denso. Si riscalda la mescolanza fino ad 80° e si mantiene per alcuni minuti a questa temperatura, si fa quindi riposare per 24 ore. Si allunga allora la mescolanza con 8 a 10 volte il suo volume di acqua, si satura col carbonato baritico ridotto in polvere, si fa bollire per separar l' alcool, poi si raffredda fino a + 70° e si filtra. Nel raffreddarsi il liquido deposita un sale cristallino, senza colore, che è il fosfato etilo-baritico. Si scioglie questo sale nell' acqua, e si scompone coll' acido solforico. 100 parti del sale cristalliz-

zato esigono per essere intieramente scomposte 25 parti e 1/3 d'acido solforico concentrato.

Dopo di aver separato il solfato baritico con la filtrazione, si svapora l'acido, prima a bagno-maria, poi nel vôto a fianco ad una coppa contenente dell'acido solforico. Non può concentrarsi che a consistenza d'olio denso, in prosieguo non si concentra dippiù, ma non si scompone come l'acido solfo-vinico. Può anche ottenersi, scomponendo coll'idrogeno solforato il sale doppio piombico, che è pochissimo solubile in acqua. Il bifosfato etilico concentrato è acidissimo, e solubile in ogni proporzione nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. La sua soluzione acquosa allungata tollera il bollimento. La sua soluzione concentrata si scompone, svolgesi prima una mescolanza di alcool e di etere, quindi dell'idrogeno carbonato e dell'olio di vino, e l'acido si colora in nero pel carbone. Una soluzione concentrata al punto d'incominciare a scomporsi deposita talvolta de' piccoli cristalli splendenti, che sembrano essere la combinazione allo stato solido. Non si è potuto rilevare se le varie modificazioni isomeriche dell'acido fosforico adoperato a preparare quest'acido abbiano prodotto qualche cambiamento nelle sue proprietà. Precipita sempre il bianco d'uovo. L'acido fosfo-vinico si forma quasi così facilmente ed in così gran quantità a freddo che al calore dell'ebollizione, e di 4 parti di acido fosforico una sola ha potuto esser trasformata in acido fosfovinico. È però probabile che questo debole risultamento dipenda da che Pelouze ha adoperato un acido troppo allungato e dell'alcool non anidro. Non si può produrre acido fosfo-vinico allorchè il peso specifico dell'acido fosforico è di 1,2. Pelouze ha analizzato il sale doppio baritico con la combustione. Egli ha trovato i risultamenti seguenti, per la composizione dell'acido contenuto in questo sale;

	Atomi			Per cento.
Acido solforico	1			65,589
Etere	1	Carbonio	4	22,473
		Idrogeno	10	4,587
		Ossigeno	1	7,581

Se, secondo l'antico metodo, si considera come acido anidro, il suo peso atomistico è di 1360,456, e la sua capacità di saturazione è la metà di quella dell'acido fosforico che contiene, giacchè l'altra metà è saturata dall'ossido etilico, 1 atomo di acido fosforico satura come si sa 2 atomi di base.

Liebig presume che il sale descritto da Magnus col nome di etionato baritico, è mescolanza di solfato etilo-baritico e d'isetionato baritico, il primo de' quali, o il suo acido, si scompone all'ebollizione e rimane per residuo dell'etionato o dell'acido isetionico non iscomposto. Questa conghiettura ha molta verosimiglianza. Ma non si può ammettere come una verità, prima che si facciano particolari sperienze a questo riguardo, poichè secondo Magnus l'etionato baritico non è cristallizzabile e non può sciogliersi nell'alcoole. I due sali baritici citati sono al contrario cristallizzabili e solubili nell'alcool, sebben l'etionato vi si sciolga con qualche difficoltà.

Si è studiato scarsissimo numero d' etionati. Ottengonsi o per doppia scomposizione dal sale baritico co' solfati, o saturando l' acido libero con le basi. Tutt' i sali che si conoscono son cristallizzabili, solubilissimi in acqua, e più o meno solubili nell' alcoole. Alla distillazione secca, i sali a base alcalina non si scompongono prima che la temperatura sia giunta a 350°; svolgono allora un vapore di odor d' aglio, indipendentemente da una piccola quantità di acido solforoso. Ho già detto che son perfettamente isomerici co' sali doppî etilici corrispondenti.

Isetionato potassico, $\dot{K}\ {}^{4}_{10}\ \dot{A}e\ \dddot{S}_2$. Cristallizza col lento raffreddamento dalla sua soluzione saturata a caldo, in prismi romboidali trasparenti, o in larghe foglie. È inalterabile all' aria; si fonde a circa 300°, perde una parte del suo peso ed incomincia a scomporsi solamente a 350°.

L' *isetionato d' ammoniaca* cristallizza facilmente in grandi prismi romboidali, obbliqui, inalterabili all' aria. È insolubile in acqua e in alcoole. Coll' evaporazione non diventa acido, si fonde a + 120°, senza scomposizione, nè perdita di peso.

L' *isetionato baritico* produce in una soluzione sciropposa riscaldata dolcemente, de' cristalli trasparenti, molto voluminoosi, ma irregolari. Con istantaneo raffreddamento la dissoluzione si rapprende in massa composta di foglie esagone. Il sale è inalterabile all' aria e, quando è stato ben disseccato, si può riscaldare fino a 300° senza che diminuisca di peso; a questa temperatura si fonde in massa trasparente che col congelamento diventa cristallina. A più avanzata temperatura incomincia a scomporsi, gonfiandosi come l' allume quando si calcina. È solubilissimo in acqua, ma difficilmente solubile in alcoole, che lo precipita in istato polveroso dalla sua soluzione acquosa concentrata. Allorchè questa soluzione non contiene etionato baritico può farsi bollire per quanto si vuole, senza che formisi solfato baritico.

Isetionato piombico. Cristallizza facilmente in aghi duri e aggruppati a stelle.

Isetionato rameico. Cristallizza da una soluzione sciropposa in ottaedri regolari d' un verde-mare, inalterabili all' aria e nel vôto su l' acido solforico. Da 120° a 130° abbandonano 10 per 100 o 2 atomi di acqua. Allora si colorano in bianco di latte e perdono la trasparenza loro.

Isetionato argentico. È solubilissimo e cristallizza in larghe foglie splendenti.

Sale baritico difficilmente solubile, *formato coll' isetionato baritico*. Si lava coll' alcool, si scioglie nell' acqua bollente e si fa cristalizzare il sale baritico precipitato coll' alcool, nel preparare l' acido isetionico secondo il metodo di Liebig. Cristallizza da una soluzione saturata a caldo, in foglie quadrangolari somiglianti a quelle del clorato potassico. Esige per discioglìersi 40 parti d' acqua bollente, ed è insolubile nell' alcool idrato. I sali metallici non lo precipitano dalla sua dissoluzione. Una temperatura di 100° non gli fa nulla perdere del suo peso; riscaldato al di là di questa temperatura prende un color giallo fugace, producendo dell' acqua, dell' acido solforoso, solfo ed

una mescolanza di solfato baritico e carbone. Fuso coll' idrato potassico non produce iposolfato potassico, di maniera che non contiene acido iposolforico. Liebig l' ha trovato composto di :

		Atomi
Acido solforico	18,514	2
Barite	44,033	1
Carbonio	3,517	1
Idrogeno	1,722	6
Ossigeno	32,212	7

Quest' analisi dà per la sua formola $\dot{Ba}\,\ddot{\ddot{S}} + (C\,H^6\,O)\,\ddot{S}$. Il corpo organico sembra far l' uffizio di base ; non è stato ancora isolato.

Prodotti della scomposizione del bisolfato d' ossido d' etilo.
Olii di vino.

Allorchè si distilla il bisolfato d' ossido d' etilo concentrato , o i suoi sali doppî allo stato anidro , passa un liquido il quale , trattato coll' acqua , deposita un corpo oleaceo , che Hennel ha osservato ed analizzato pel primo , ma del quale Serullas ha determinato la verace composizione. I suoi risultamenti sono stati posteriormente confermati da Liebig. Il primo ha nominato questo corpo *solfato doppio di etere e di carburo d' idrogeno*, ma Liebig ha cambiato questo nome in *eterosolfato di eterolo*.

Solfato d' ossido d' etilo e di eterolo, $\frac{4}{10}\,\dot{Ae}\,\ddot{\ddot{S}} + (C^4\,H^8)\,\ddot{S}$.
Questa formola mostra che vi manca 1 atomo d' ossigeno e 2 atomi d' idrogeno (o un atomo di acqua) per essere un solfato neutro d' ossido d' etilo. Ottiensi anche questa combinazione nella preparazione dell' acido etionico col metodo di Liebig. Allora si separa coll' acqua, ma è mescolato con etere , che si evapora facilmente in vasi aperti. Si può anche ottenere col processo seguente. Si mescolano 2 $\frac{1}{2}$ parti di acido solforico con 1 parte di alcool di 0,833 , e si distilla il tutto. Ottiensi prima un poco di etere , poi passa un liquido giallo , oleaceo , misto ad un liquido senza colore , più fluido ; tutti e due puzzano d' acido solforoso. Ora il liquido oleaceo è più pesante , ora più leggiero , secondo che contiene più acido solforoso e l' altro più etere , ciò che può variare. Il liquido oleaceo è olio dolce di vino. Si lava con un poco di acqua per privarlo dell' altro liquido e dell' acido aderente , e si dissecca poi sotto il recipiente della macchina pneumatica a fianco a due vasi , contenente uno acido solforico concentrato, e l' altro idrato potassico. Deesi badare di non rarefar l' aria troppo rapidamente , per evitare che porzione del liquido non sia proiettata fuori : Serullas , al quale dobbiamo la più compiuta descrizione di questo corpo , assicura che l' olio dolce prende , sotto il recipiente della macchina pneumatica , un color verde smeraldo , color che perde quindi all' aria e diventa limpido e senza colore. Ma quando

se n'è scacciata l'aria o col calore o con la macchina pneumatica, l'olio ripiglia il suo color verde. Liebig ripetendo tali esperienze non ha veduto l'olio colorarsi in verde.

Per preparare il solfato d'etilo e di eterolo col sale doppio di calce bisogna prima privar quello di tutta la sua acqua disseccandolo nel vôto a fianco ad una coppa contenente dell'acido solforico. Liebig prescrive di mescolar questo sale con un peso uguale al suo di calce non ispenta per assorbire l'acido solforoso, che senza ciò svolgerebbesi. La novella combinazione raccogliesi allora nel recipiente. È mescolata ad acqua e ad alcoole, e se ne può privare nel vôto mercè l'acido solforico. Ha le seguenti proprietà:

È verde o senza colore, di consistenza oleacea, di odore aromatico, penetrante, di sapor piccante, fresco, analogo a quello della menta piperita; la sua densità è di 1, 133. Bolle a temperatura molto avanzata, ma che non è stata ancora determinata; in istato anidro può distillarsi senza alterazione. È poco solubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcool e nell'etere dai quali si può separare svaporando questi liquidi. L'acqua la precipita in gran parte dalla sua soluzione alcoolica. Se per lungo tempo si conserva sotto l'acqua, o che per qualche tempo si faccia bollire con questo liquido si scompone; del bi-solfato d'ossido d'etilo si scioglie nell'acqua, e si raccoglie alla superficie del liquore un olio più leggiero, che non è altro se non un olio dolce di vino privo di acido solforico. Al calor dell'ambiente, il potassio si conserva sotto quest'olio senza agire su l'acido solforico che contiene, ma se si riscalda la mescolanza di potassio ed olio, questo si scompone, ed ottiensi solfato potassico, solfuro di potassio, gas carburo d'idrogeno e carbone.

Se si tratta questa combinazione con una soluzione acquosa di alcali si scompone allo stesso modo come nell'acqua bollente. Formasi nel liquore solfato d'ossido d'etilo e di potassa, e galleggia l'olio dolce di vino senza acido solforico. Secondo le analisi di Liebig e di Serullas il solfato d'ossido d'etilo e di eterolo è composto di:

	Atomi	Per cento
Acido solforico. . . .	2	54,887
Carbonio.	8	33,485
Idrogeno.	18	6,150
Ossigeno.	1	5,176

Per conseguenza contiene 1 atomo di solfato neutro di ossido d'etilo ed 1 atomo d'una combinazione di 1 atomo di acido solforico con 1 atomo del corpo $C^4 H^8$, che non contiene ossigeno, ma funziona evidentemente da base rispetto all'acido, poichè altre basi più forti possono scacciarlo dalle sue combinazioni. A questo corpo Liebig ha dato il nome di *eterolo*, mentre altri chimici lo chiamano *eterina*.

Dumas considera in altra maniera la composizione di questo corpo; egli lo considera come composto secondo la formola $\dot{H}_2 + 2 (C^4 H^8) \dddot{S}$. Questa composizione constituisce il solo fatto sul quale

poggia la sua idea che il carburo d' idrogeno è il vero corpo basico nell' etere. Intanto , questo fatto ben considerato non è in nulla favorevole alla sua teorica , poichè gli alcali separano l' eterolo e si combinano col solfato acido d' ossido d' etilo , il che pruova che l'eterolo ha proprietà affatto diverse da quelle dell' ossido d' etilo. Potrebbesi dire che il solfato si comporta in questo caso come il solfato magnesico coll' ammoniaca , la quale ne precipita soltanto la metà della terra per formare un sale doppio coll' altra metà. Ma le basi salificabili non separano giammai l'ossido d'etilo allo stato di eterolo, rarissimamente allo stato d' ossido d' etilo , e più spesso allo stato di alcoole. In un più recente lavoro Dumas ha tentato di provare che la combinazione di sopra citata non dovrebbe esser considerata che come una mescolanza di eterolo e di solfato neutro d' ossido d'etilo. Nondimeno questa conghiettura non è fondata , senza di che il contenuto d' acido solforico dovrebbe esser minore che nella combinazione neutra d' ossido d' etilo , che è inoltre ancora ignota finora ; or questo contenuto d' acido solforico è al contrario più considerevole.

Ottengonsi facilmente i sali doppî del fosfato etilico , scomponendo il sale baritico co' solfati. Tollerano prima di scomporsi una temperatura molto più elevata de'solfati etilici corrispondenti , perchè l' ossido etilico non agisce su la composizione dell' acido fosforico , come agisce su quella dell' acido solforico. Similmente sottoponendo questi sali alla distillazione non si ottiene nè ossido etilico nè alcool; ma le parti constitutive dell'ossido d' etilo si riuniscono in altro modo e la base inorganica rimane in istato di bi-fosfato. Riscaldati coll' idrato potassico somministrano al contrario ossido d' etilo ed alcool , perchè il primo è allora separato dall' acido.

Fosfato etilo-potassico , $\dot{K}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + \dot{Ae}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$. È un sale tanto solubile nell' acqua , che è difficile di ottenerlo in cristalli. A mite calore si fonde nella sua acqua di cristallizzazione.

Fosfato etilo-sodico , $\dot{Na}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + \dot{Ae}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$. Si comporta allo stesso modo.

Fosfato etilo-baritico , $\dot{Ba}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + \dot{Ae}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$. Cristallizza in tavole esagone. È senza odore e senza colore. Ha il sapore de'sali baritici. Il suo massimo di solubilità nell' acqua è a + 40° , temperatura alla quale 100 parti ne sciolgono 9,36, parti. La sua solubilità in 100 parti di acqua ad inuguali temperature è la seguente:

Temperatura	0°	5.°	20°	40°	50°	55°	60°	80°	100°
Sale	3,40	3,30	6,72	9,36	7,96	8,87	8,08	4,49	2,80°

Donde segue che la maggior parte del sale si precipita da una soluzione fatta a 40° ed in seguito fino al punto di ebollizione. Il sale così precipitato contiene la stessa quantità di acqua di cristallizzazione , che quello ch' è cristallizzato a temperature ordinarie. La quantità di quest' acqua giunge a 30,575 per 100. All' aria questo sale efflorisce ed acquista un' apparenza iridescente. L' aiuto del calore è però necessario per separarne in totalità l' acqua che contiene. Questo

sale è insolubile nell' alcool e nell' etere. Tollera quasi un calor rosso senza scomporsi, ciò che ha fatto determinare la sua composizione con molta esattezza.

Fosfato etilo-strontico, $\dot{Sr}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + \dot{Ae}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$. Cristallizza difficilmente e si scioglie più facilmente nell' acqua tiepida che nell' acqua bollente.

Fosfato etilo-calcico, $\dot{Ca}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + \dot{Ae}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$. È così poco solubile, che si precipita in forma di squame splendenti. Contiene dell' acqua di cristallizzazione.

Fosfato etilo-piombico, $\dot{Pb}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + \dot{Ae}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$. È il meno solubile di tutti questi sali. Non contiene acqua.

Fosfato etilo-argentico, $\dot{Ag}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + \dot{Ae}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$. Rassomiglia al sale calcico nell' apparenza e per la poca solubilità sua. Contiene acqua di cristallizzazione.

Fosfato neutro etilico. Non si è finora ottenuto se non in combinazione con altri fosfati.

Bi-arseniato etilico. $\dot{Ae}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}_2 + \dot{H}_2$. È stato scoverto da Fr. d' Arcet, il quale per altro ha indicati soltanto taluni risultamenti numerici delle sue ricerche. Deesi presumere che in questi composti, come in tutti gli altri, l' acido arsenico imita l' acido fosforico. D' Arcet ha nondimeno trovato un sale baritico della composizione seguente :

	Atomi	Per cento
Bario	1	27,20
Arsenico	2	15,31
Carbonio.	8	19,21
Idrogeno	20	3,33
Ossigeno	8	34,95

Questo risultamento ha dato la formola $\dot{Ba} + 2\dot{Ae} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}_2$, o una combinazione di 1 atomo di barite con 1 atomo di arseniato etilico neutro. D' Arcet non avendo dato che i risultamenti calcolati secondo le sue ricerche analitiche, invece de' risultamenti immediati; ed avendo ridotto l' acido arsenico non che la barite ai loro principi constitutivi, deesi presumere che il risultamento indicato dipende da un errore nel modo con cui si sono eseguiti i calcoli, e che la quantità dell' ossido d' etilo è stata duplicata (1).

Nitrito etilico, $\dot{Ae}\,\dddot{N}_2$, *etere nitroso*. La maniera con cui producesi quest' etere coll' alcool e l' acido nitrico, mette ordinariamente l' affinità delle parti constitutive semplici in una tale attività, che formasi acido carbonico ed acqua, fino a che l' acido non siasi trasfor-

(1) Si è indicato nel to. V (Tavole) che il fosfato etilico ha una composizione analoga. Quest' errore, che ora rettifico, dipende da che ne' primi dati su questa combinazione che sono stati pubblicati immediatamente prima del volume citato, la composizione vien data di questa maniera con formole inesattamente scritte. È probabile che un errore analogo nel modo di stabilire i calcoli ha dato luogo al risultamento calcolato da d' Arcet.

mato in acido nitroso, il quale allor si combina coll' etere prodotto dalla forza catalitica dell' acido. Non si è perciò ancor giunto a produrre una combinazione di ossido etilico coll' acido nitrico, sebben debbasi presumere potere esistere una simile combinazione. Un giorno forse giungerassi a produrla per doppia scomposizione.

Il nitrito d'ossido d'etilo; scoverto nel 1681 da KunKel, cadde fino al 1740 in obblio, epoca in cui Navier e Sebastiani lo sottoposero a novella disamina. L'azione reciproca dell' acido e dell' alcool è in generale violentissima, e può giungere al punto che la mescolanza s'infiamma e fa esplosione. È dunque difficilissimo di ottener l' etere nitroso con la distillazione d'una mescolanza di questi due corpi, senza che formisi simultaneamente gran quantità d'altri prodotti, allorchè il calor della mescolanza si è bastantemente elevato. Molte ricette conosconsi per la preparazione di quest'etere; ma, in generale, questi varî modi di preparazione riduconsi ai tre seguenti: a) Si distilla l' acido nitrico allungato coll' alcool. b) Si distilla l' alcool coll' acido solforico e nitro fuso. c) Si prepara l' etere a freddo senza ricorrere alla distillazione.

1) Thenard prescrive di mescolare in una storta tubolata ed ampia, parti uguali di alcool di 0,845 e di acido nitrico di 1,284; di metter poi la storta in comunicazione coll' apparato di Woulf, composto di cinque boccie, la prima delle quali vòta e le altre quattro piene per metà di acqua saturata di sal marino. Ciascuna di queste boccie è circondata di ghiaccio pesto o di neve, e ben lutate tutte le giunture. Così disposto l'ordigno si mettono pochi carboni accesi sotto la storta situata sopra un fornello; subito che scorgonsi delle bolle di gas in mezzo al liquido, si toglie dal fuoco, si modera l' ebollizione che producesi da se stessa, spruzzando di tratto in tratto dell' acqua sulla storta con una spugna; l' operazione procede rapidamente e termina allorchè il liquido finisce di bollire. Allora si trova l' etere nelle boccie, la prima ne contiene dippiù e nelle altre la quantità va scemando. Si riuniscono le varie porzioni di etere, e si purifica il tutto col metodo che verrà in appresso indicato.

2) Bucholz consiglia di mescolar 16 parti di alcool di 0,83 con 5 parti di acido solforico di 1,85 ed 8 parti di nitro fuso e grossolanamente pestato, di distillare 12 parti di questa mescolanza, e di rettificare il prodotto della distillazione.

3) Il metodo di Black, a parer mio, dà maggior quantità di etere nitroso ed è il più facile. Lo descriverò nel modo che l'ho eseguito. Si versano in una boccia cilindrica 9 parti di alcool di 0,83, mercè d' un imbuto a strettissima apertura che giunge fino al fondo della boccia, si fanno andare sotto l' alcool 4 parti di acqua stillata, badando di non far mischiare i due liquidi, finalmente si fan pervenir sotto l'acqua 8 parti di acido nitrico fumante e concentrato, prendendo la medesima precauzione. In questo stato la boccia contiene tre strati, il primo de' quali, quello del fondo, è l'acido, il secondo l' acqua ed il terzo l' alcool. La boccia deve esser piena fino ai 4/5 e deve essere almeno tre volte più alta che larga, chè senza questo lo strato di acqua diventa troppo sottile. Si mette la boccia in un luogo la cui temperatura non ecceda i 15° gradi, e facendo in

guisa da potervela restare quando vi si sono introdotti i tre liquidi. Si chiude l' apertura della boccia con un tappo bucato e provveduto d'un cannello sottile, ricurvo, il cui ramo laterale vada fin nel fondo d'una boccia stretta piena per metà di alcool. L'alcool e l'acido alla fin s'incontrano in mezzo all' acqua, che prima s'intorbida alquanto, e quindi diventa azzurra, poi verde e da ultimo limpida e senza colore. Avviene un debole svolgimento di gas, accompagnato da un suono particolare. Prima si svolge del gas acido carbonico, poi del gas ossido nitrico, la cui quantità va crescendo, mentre quella del gas acido carbonico continuamente diminuisce, senza che peraltro lo svolgimento di quest' ultimo gas finisca mai. A poco a poco i tre liquidi si uniscono siffattamente che lo strato di acqua scende vie via più abbasso, ed alla fine non rimangono che due strati, il superiore de' quali è giallo e consiste in etere nitroso, mentre l'inferiore è senza colore ed acido. Verso la fine della formazione dell'etere, oltre i gas già citati, si sviluppa una piccola quantità di gas ossido nitroso. La quantità di questi gas non è grande, ma come sono saturati di etere, si fan passare a traverso dell' alcool, che s' impadronisce dell' etere, e può quindi servire a preparare un'altra porzione di etere. Dopo 48 o 60 ore al più, l' eterificazione è terminata, si apre la boccia, e con un sifone si decanta l' etere che galleggia alla superficie del liquore acido. In questa operazione la maggior parte dell' alcool e dell'acido non soffre che i cambiamenti necessarî alla formazione dell' etere, mentre che, quando si ricorre alla distillazione, l' acido nitrico esercita un' azion distruttiva, che diminuisce molto le quantità del prodotto ottenuto.

Black consiglia di adoperare una boccia forte e bene otturata, e di praticare nel tappo un foro sottile allorchè l' operazione è terminata; affinchè se ne possano uscire i gas; ma questo modo di procedere non offre verun vantaggio; giacchè l'etere si evapora in questo caso co' gas che si sviluppano, ed inoltre esso stesso trovasi saturato di gas.

L' etere nitroso è ordinariamente acido e mescolato con alquanto alcool. Per rettificarlo si agita con un volume di acqua uguale al suo, contenente in soluzione un poco più d'alcali caustico che non ne occorre per saturar l'acido non combinato. Si decanta poi l' etere e si distilla sopra una piccola quantità d'una mescolanza di cloruro calcico e di magnesia.

L' etere nitroso purificato è d' un giallo-pallido; ha odore etereo che ricorda simultaneamente quello delle mele renette mature; il suo sapor dolcigno ed abbruciante ha ancor qualche cosa di quello delle mele citate. Il suo peso specifico, secondo Dumas e Boullay è di 0,886 a 4°. Sotto la pressione di 0m,76, secondo Thénard, bolle a 21°. È infiammabilissimo e brucia con fiamma bianca e chiara. Fatto attraversare per una canna di porcellana riscaldata al rosso somministra, oltre i prodotti dell'etere ordinario, del gas ossido nitrico, del gas nitrogeno e del cianuro ammonico.

L'etere nitroso a poco a poco si scompone di per sè stesso, svolge allora del gas ossido nitrico e diventa acido. Questa scomposizione progredisce rapidamente quando si fa restar l' etere sopra l' acqua, e specialmente quando si lascia a contatto con un liquido alca-

lino. In quest' ultimo caso trovasi talvolta intieramente scomposto in meu d' una settimana. Durante questa scomposizione il liquido o la base s'impadroniscono dell'acido nitroso e dell'acido malico. Per conservarlo fa mestiere di averlo perfettamente privo di acqua e tenerlo in boccia ben chiusa, che ne sia piena. Erasi assicurato che quest' etere conservavasi lunga pezza allorchè si mescolava col perossido di manganese, e che distillavasi su la magnesia pura dopo di averlo lasciato per varie settimane a contatto col perossido di manganese. Questa operazione è fondata su la supposizione che l' acido libero che trovasi nell' etere scomposto, proviene da che l' ossido nitrico si ossida a contatto dell'aria, e che il perossido di manganese trasforma l' ossido nitrico in acido, che si trova poi saturato dalla magnesia. Ma quando anche la supposizione relativa a questo mezzo di prevenire l'acidificazione dell'etere si trovasse confermata, sarebbe essa inesatta, perchè non è solamente l' acido nitroso che rende l' etere acido; di fatti, la maggior parte dell' acido che trovasi nell' etere, consiste in acido malico, la formazione del quale è accompagnata da svolgimento di gas ossido nitrico, che assorbe poi l' ossigeno dell' aria, e così trasformasi in acido. L'etere nitroso ha una così grande tendenza a produrre acido malico, che quando lo si unisce a piccole porzioni con una soluzione di solfato ferroso, il liquido vien tosto colorito in nero dal gas ossido nitrico; e se si aggiunge a questa soluzione, agitandola, una data quantità di etere e si abbandona per 12 ore al riposo, trovasi al fondo del vaso un deposito molto considerevole di sotto-malato ferrico. Se si mette in una boccia dell' etere con del latte di calce, e vi si adatta un cannello per condurre il gas, l'etere a poco a poco sparisce, svolgesi gas ossido nitrico, l'idrato calcico non disciolto si colorisce in giallo, ed il liquore contiene allora del malato e del nitrato calcici, ma non si trova il più leggiero vestigio di acetato.

L'etere nitroso si scioglie in piccola quantità (1/48) nell'acqua. Questa soluzione diventa acida in pochi giorni, ed in questo stato contiene dell' acido nitrico e dell' acido malico; ma conserva un color giallo, anche dopo la distruzione totale dell' etere. L' etere nitroso scioglie piccole quantità di solfo e di fosforo, e del rimanente comportasi come l' etere ordinario.

L'etere nitroso si scioglie in tutte le proporzioni nell' alcoole. In medicina adoperasi una simile mescolanza, conosciuta col nome di *aether alcoholisatus nitricus* e di *spiritus nitri dulcis*. La Farmacopea svedese prescrive di preparar questa mescolanza, unendo 4 parti di alcool di 0,833 in una storta spaziosa, ed 1 di acido nitrico fumante, e distillando a bagno-maria 3 parti della mescolanza. Per privare il prodotto della distillazione dell' acido libero che contiene, si distilla su la magnesia calcinata, o meglio sul tartrato potassico neutro (che è trasformato in bitartrato dall' acido libero) e si conserva il nuovo prodotto in boccie chiuse e piene di liquido. La soluzione di etere così ottenuta ha una densità di 0,850. Si conserva meglio dell' etere puro.

Duflos prescrive di distillare insieme 2 parti di nitro polverizzato, 2 parti di acido solforico diluito d' una densità di 1,63 e 10 parti di

alcool di 95 per 100. Deesi adoperare un recipiente tubolato e fortemente raffreddato. Da questo recipiente il gas è trasportato nell'acqua. Si prolunga la distillazione fino a che la massa contenuta nella storta sia quasi secca. Si agita il prodotto della distillazione con un poco d'idrato calcico secco, affin di privarlo del suo acido libero. Dopo di averlo decantato, si distilla sopra 2 a 3 parti di nitrato calcico ben secco, affin di privarlo della sua acqua. Si trascura la prima porzione che stilla, perchè è acida e contiene all'incirca 1/20 del volume dell'alcool adoperato. La porzione che stilla in seguito ha un peso specifico di 0,81. Si conserva in una boccia secca e ben chiusa al coverto dall'umidità. Così conservato non si acidifica; ma quando viene a contatto dell'umido incomincia ad acidificarsi. Posto su la carta di tornasole secca si evapora senza colorirla, mentre rimane una macchia rossa su la stessa carta quando è umida.

Thénard ha determinato due volte la composizione dell'etere nitroso, ed è così giunto a risultamenti alquanto diversi. Inseguito Dumas e Boullay han sottoposto questo liquido a più esatte esperienze analitiche, e bruciando l'etere coll'ossido rameico hanno ottenuto dell'acido carbonico e del gas nitrogeno nella proporzione di 4:1. Il risultamento definitivo della loro analisi è il seguente:

	Esperienza.	Calcolato.	Atomi.
Ossigeno.	41,46	42,32	4
Idrogeno.	6,85	6,60	10
Carbonio.	32,69	32,35	4
Nitrogeno.	19,00	18,73	2

Questi numeri d'atomi corrispondono ad un atomo di acido nitroso e ad un atomo di etere $= N_2\, O^3 + O\, C^4\, H^{10}$: 1 atomo di etere nitroso pesa 945,12, e contiene 50,47 d'acido nitroso e 49,53 di etere.

Questo risultamento si trova confermato dalla densità del vapore di etere che è 2,627 sotto la pressione di $0^m,76$ e corrisponde a quella d'un volume di vapore di etere e di un volume di acido nitroso riuniti senza condensazione.

Quindi la teorica della formazione dell'etere nitroso è la seguente. Una parte dell'alcool riduce l'acido nitrico allo stato di acido nitroso, che scompone l'alcool in etere e in acqua. Avviene contemporaneamente uno svolgimento di gas acido carbonico. Questa reazione si estende quindi più oltre, anche senza aiuto di calore; di guisa che una porzione dell'acido è ridotta allo stato di ossido nitrico, ed alla fine in ossido nitroso. Oltre l'etere formansi dell'acido acetico, dell'acido malico e vestigia di acido ossalico, che trovansi in soluzione nel liquore acido, alla superficie del quale si è raccolto l'etere, o dal quale si è separato con la distillazione. Se dopo di aver separato l'etere, si riscalda tale liquido, ottenuto a freddo, svolge una novella quantità di acido carbonico e di gas ossido nitrico, perchè l'alcool che vi si trovava ancora rimane scomposto; in questo caso la quantità di acido acetico e di acido malico non aumentano in modo notevole, ma quella dell'acido ossalico aumenta in modo sensibile. Erasi supposto che l'etere nitroso doveva sempre esser mescolato coll'etere acetico, per-

chè producesi sempre acido acetico durante la formazione dell'etere. Ma l'etere nitroso, almen quello che ottiensi col processo di Black, non è in questo caso; giacchè scomponendolo coll'acqua e l'idrato calcico, non si ottiene il più piccolo indizio di acetato calcico, come ho già avvertito di sopra.

Combinazioni degli acidi del carbonio coll'ossido etilico.

L'acido carbonico non che l'acido ossalico formano combinazioni neutre e combinazioni acide coll'ossido etilico. Secondo l'ordine finora seguito, dovremmo trattar prima delle combinazioni formate dall'acido carbonico. Intanto per maggior facilità nell'esposizione incominceremo dalle combinazioni dell'acido ossalico.

Ossalato d'ossido d'etilo, Ae $\ddot{C}2$, *etere ossalico.* — Quest'etere è stato scoverto da Thénard, ma Bergmann aveva di già notata la sua esistenza, distillando una soluzione alcoólica di acido ossalico. Thénard prepara quest'etere come segue. Si uniscono 18 parti di alcool, 15 parti di acido ossalico e 5 parti di acido solforico concentrato, e si distilla il tutto fino a che sia passato un poco di etere nel recipiente. Si lascia allora raffreddare il liquore rimasto nella storta, e vi si aggiunge dell'acqua, fino a che questa non precipita più nulla. Si lava quindi l'etere che si è separato, prima con una debole soluzione di potassa, poi coll'acqua fredda.

Dumas e Boullay han fatto conoscere il processo seguente. Si distilla una mescolanza di 1 parte di alcool con 1 parte di surossalato potassico e 2 parti di acido solforico. Passa prima dell'alcool, poi dell'etere ordinario, infine un liquido oleaceo, che va al fondo del recipiente. Si può continuare la distillazione fino a che sia passato tutto l'alcool; le ultime porzioni di liquido che distillano contengono più etere ossalico. Si decanta l'alcool, si rimette nella storta e si distilla di nuovo. Ottiensi così un'altra quantità di etere, e si può anche versar nella storta una novella quantità di alcool fresco, per ottenere con una terza distillazione un'ultima porzione di etere ossalico. Così ottenuto questo contiene dell'alcool e dell'acido ossalico libero. Le varie porzioni di etere ossalico si agitano rapidamente coll'acqua, che immediatamente si decanta; s'introduce l'etere con del litargirio in polvere sottile, in un matraccio a collo cortissimo, e si fa bollire il liquore, fino a che fa ascendere il termometro a 183° o a 184° che è il punto dell'ebollizione dell'etere ossalico. L'acqua e l'alcool trovansi allora neutralizzati e tutto l'acido ossalico è neutralizzato dall'ossido piombico, si decanta l'etere e si distilla (1).

Bauhof consiglia di far digerire 1 parte di acido ossalico con 8 parti di alcool anidro, di distillare la mescolanza e di coobare varie volte, fino a che l'acido che rimane nella storta non cristallizza più. Allorchè il liquore é giunto ad un dato grado di concentrazione, questo corpo esige sei distillazioni o più; rimane allora nella storta un liquido oleacco, che si distilla dopo di aver cambiato recipiente, e

(1) Serullas assicura che l'etere così rettificato ritiene ancora dell'olio dolce di vino contenente dell'acido solforico.

che si agita con la calce per privarlo dell' acido libero che contiene. Quest'ultimo metodo non deesi considerare come un buon mezzo per preparare l' etere ossalico, ma come una prova che l'acido ossalico può produrre dell' etere, senza il concorso dell' acido solforico.

L' etere ossalico puro è senza colore e di consistenza oleacea. Bolle tra 183° e 184° sotto una pressione di $0^{m},76$. Ha un odore simultaneamente aromatico ed agliaceo. A 7°,5 la sua densità è di 1,0929, di maniera che va al fondo dell' acqua con cui si mescola. Questo liquido ne scioglie una piccola quantità. L' etere ossalico é solutile in tutte le proporzioni nell' alcool, e l' acqua lo precipita da tale soluzione. Se si lascia per qualche tempo a contatto coll' acqua, si scompone e produce de' cristalli d' acido ossalico. Gli alcali lo scompongono con la medesima facilità, determinando la formazione d' una data quantità di alcoole.

Secondo Dumas e Boullay l' etere ossalico è composto di:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Ossigeno.	43,77	4	43,43
Idrogeno.	6,62	10	6,77
Carbonio	49,61	6	49,80

Questi numeri di atomi corrispondono ad 1 atomo di acido ossalico e ad 1 atomo di etere $= C^2 O^3 + O C^4 H^{10}$.

Il suo atomo pesa 921,02 ed è composto in centesimi di 49,17 d'acido ossalico e di 50,80 di etere.

Dumas e Boullay han trovato 5,087 pel peso specifico dell'ossalato etilico allo stato di vapore. A questo stato contiene:

1 vol. di vapor d' ossido etilico	= 2,5809
1 vol. di vapor d' acido ossalico (1)	= 2,4967
Condensati in 1 vol. d' ossalato etilico	= 5,0776

Noi abbiamo veduto trattando del nitrito etilico, che 1 volume di ossido etilico si combinava senza condensazione con 1 volume d'acido nitroso, val dire che questa combinazione dava 2 volumi di nitrito etilico. Vedremo in prosieguo che varî altri eteri si comportano allo stesso modo. Qui però i volumi di ossido etilico e di acido si

(1) Quantunque l' acido ossalico non si conosca allo stato di vapore e il suo peso non siasi ancor determinato con esperienze dirette, nondimeno si può trovar, con tutta la desiderabile certezza, pesando il corpo di che è parola il quale contiene quest' acido allo stato di vapore. Quest' acido è formato di:

2 vol. di vapor di carbonio	= 1,6856
3 vol. d'ossigeno	= 3,3078
Condensati in 2 volumi	= 4,9934

Da ciò risulta che un volume pesa 2,4967 e contiene 1 vol. di vapor di carbonio e 1 1/2 vol. di gas ossigeno, l' ossido etilico contiene mezzo volume di gas ossigeno, per conseguenza la quantità di acido ossalico con la quale si combina contiene 3 volte tanto di gas ossigeno, o 1 1/2 volume.

son condensati da 2 ad 1 volume. Incontreremo similmente varî esempî di questa specie. Non sappiamo ancora fino a qual punto la composizione dell' acido produce o impedisce la condensazione.

Dumas e Boullay si son serviti precisamente dell' etere ossalico, per determinar la natura degli eteri in generale, e per dimostrare che ad un assorbimento di acqua bisognava attribuire la formazione dell' alcool che ottiensi quando si scompone un simile etere con un alcali. Questi chimici han trovato che 100 parti di etere ossalico, scomposte con un alcali, danno 48,98 parti di acido ossalico e 62,18 parti di alcool, ciò che dà una somma totale di 111,16 parti. Se si calcola la quantità di acqua che sarebbe necessaria per trasformare in alcool l'etere di queste 100 parti, si trova 12,24. — Come non è possibile di fare questa esperienza senza aver perdita, non può sperarsi di giungere ad un risultamento che meglio s' accordi con la teorica.

Biossalato etilico, $\dot{A}e\,\ddot{C}_2 + \dot{H}_2\,\ddot{C}_2$, *acido vinossalico* (Weinoxalsaeure) scoverto da Mitscherlich. Questa combinazione formasi trattando l' ossalato etilico neutro con una base inorganica, la prima azione della quale espelle la metà dell' ossido d'etilo e forma un ossalato doppio. Allorchè la reazione della base va più oltre, può essere scacciato tutto l' ossido d' etilo, conformemente a quanto si è detto di sopra. Si può separare il bi-ossalato etilico dal sale baritico o piombico col metodo ordinario, ma ha così poca stabilità che non si può concentrare coll' evaporazione, senza che formisi e svolgasi costantemente dell' alcool, di maniera che in fine non rimane se non acido ossalico idrato. Per conseguenza non conosciamo realmente che i sali doppî dell' ossalato etilico.

Ossalato etilo-potassico. Secondo Mitscherlich questo sale si ottiene sciogliendo dell'etere ossalico nell' alcool anidro ed aggiungendo a questa soluzione la quantità di soluzione alcoolica d' idrato potassico rigorosamente necessaria per neutralizzare la metà dell' acido ossalico nell' etere. Una quantità maggiore di potassa produrrebbe dell' alcool e dell' ossalato potassico a scapito dell'etere ossalico. Il sale che si produce si separa in pagliuole cristalline atteso che è insolubile nell' alcool. Si lava sul filtro coll' alcool e, affin di separarne l'ossalato potassico che può aderirvi, si scioglie nell' alcool acquoso, dal quale cristallizza, sebben difficilmente, coll' evaporazione spontanea. Una temperatura che non ecceda i 100 non lo scompone. Del rimanente è poco stabile. L' aggiunta d' una base anche debole, o d' un sale calcico o metallico propriamente detto, determina a poco a poco la formazione d' un ossalato e la separazione dell' ossido etilico allo stato di alcoole.

Secondo Mitscherlich si possono ottenere altri *sali doppî*, sciogliendo il sale potassico nell' alcool acquoso, precipitando esattamente il contenuto di potassa coll' acido solforico, o l' acido idro-fluosilicico e neutralizzando l' acido svolto col carbonato baritico o calcico. *I sali calcico e baritico* son solubilissimi e possono ottenersi in cristalli da una soluzione di consistenza sciropposa. Mercè la soluzione di questi sali possono ottenersene altri con de' solfati. Non si riesce a preparare il sale doppio neutralizzando l' acido libero, anche con basi deboli, per esempio, coll' ossido rameico, giacchè l' ossido etilico è scacciato e non si ottiene che un ossalato.

Ossalato etilo-ossamidico (Oxalsaures Éthyloxyd-Oxamid) $\dot{A}e\ \ddot{C}_2 + \ddot{C}_2\ N_2\ H_2{}^2$. L'ammoniaca esercita una azione scomponente su l'ossalato etilico , e determina la produzione di novelli prodotti, secondo che la reazione avviene con o senza la presenza dell'acqua. Agitando una mescolanza di acqua c d'ammoniaca coll' ossalato etilico producesi dell' ossamide $N_2\ H_2{}^2 + \ddot{C}_2$, e dell' alcool. Il primo corpo si precipita. Questo fenomeno era stato scoverto da Bauhof , assai prima che si conoscesse l' ossamide , e l'ossamide così preparata fu considerata come un sale ammoniacale particolare , fino a che Liebig fece vedere che tal prodotto era ossamide.

Allorchè si satura l'alcool anidro di gas ammoniaco secco , e poi vi si fa sciogliere dell' ossalato etilico , producesi di vero anche dell' ossamide , ma questa s' unisce coll' ossalato etilico per formare un sale solubilissimo nell'acqua e nell'alcool , e che sarebbe dell' ossalato d' ossido d'etilo e d' ossido d' ammonio , se non vi mancassero 2 atomi di acqua , o piuttosto i componenti di 2 atomi di acqua che si combinano nell' atto della formazione del sale. Questo sale è stato scoverto contemporaneamente da Liebig e da Dumas. Liebig l'ha preso pel sale doppio testè citato , ma Dumas ha determinata la sua vera composizione e gli ha dato il nome di ossametane (da *ossamide* e da *etere*). Mitscherlich che posteriormente ha confermato il risultamento analitico di Dumas ha chiamato questo sale *eterossamide*.

Lo stesso sale producesi quando si satura l' ossalato etilico col gas ammoniaco secco , ma allora è ordinariamente imbrattato d' ossamide di cui deesi privare sciogliendolo nell' alcool e svaporando la soluzione per farla cristallizzare. Il miglior metodo per preparare questo sale sembra esser quello di sciogliere l' ossalato etilico nell' alcool e di aggiungervi a piccole porzioni una mescolanza di alcool e di ammoniaca ottenuta nel modo surriferito , fino a che incomincia a riprodursi ed a separarsi dell' ossamide libera. Si fa allora svaporare il liquore chiaro fino al punto di cristallizzazione , si disciolgono i cristalli nell' alcool anidro che rimane un poco d' ossamide e d' ossalato d' ammoniaca , e si svapora per farlo cristallizzare di nuovo. Il sale presentasi o in prismi trasparenti o in pagliuole splendenti. Si fonde a 100° , conservasi poi senza alterazione fino sopra i 220° , e entra in bollimento e si sublima in foglie raggiate. L' acqua e l' alcool lo sciolgono senza alterazione , e la soluzione non è precipitata nè dai sali calcici nè dai sali piombici. Ma quando si fa bollire la soluzione acquosa , i vapori di acqua trasportano dell' alcool e la soluzione deposita de' cristalli di biossalato d' ammoniaca nel raffreddarsi. L' ammoniaca acquosa lo trasforma tosto in alcool ed in ossamide. Secondo le concordi esperienze di Dumas e di Mitscherlich , è composto di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	41,50	8	41,4
Idrogeno.	6,06	14	5,9
Azoto.	11,81	2	11,9
Ossigeno.	10,63	6	40,8

$= C^4\ H^{10}\ O\ \dddot{C}_2 + N^2\ H^4\ \ddot{C}_2$. Aggiungendo i componenti di 2 ato-

mi di acqua si trova $C^4 H^{10} O \ddot{C}_2 + \dot{N}_2 H_2^4 \ddot{C}_2$; dal che segue che la sua formazione dipende da che, per qualche ignota cagione, questo sale doppio perde allo stato nascente 4 H e 2 O che si combinano per produrre dell' acqua. I componenti son d' altronde distribuiti nel modo seguente:

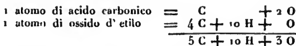
1 atomo d' ossamide	$= 2C + 4H + 2N + 2O$
1 atomo di etere	$= 4C + 10H + O$
1 atomo di acido ossalico	$= 2C + 3O$
	$8C + 14H + 2N + 6O$

Carbonato etilico, $\dot{A}e\ \ddot{C}$. Quest' etere, scoverto da Ettling s' ottiene nel modo seguente. In una storta tubolata contenente dell' ossalato etilico perfettamente privato di acqua e di olio di vino, si mette del sodio che si riscalda in modo da farlo fondere, e da forare la crosta di soda che l' involve ordinariamente e che si può poi separare con un filo di platino. Formansi attorno al metallo de' fiocchi gialli, che gradatamente aumentano di volume, diventan più carichi di colore ed alla fine di un rosso carico. Quando la temperatura è giunta all' incirca a 130° incomincia a svolgersi da tutti i punti del liquore un gas, il cui volume alla fine dell' operazione giunge a circa 350 volte quello del liquore, e che è principalmente composto da gas ossido carbonico, misto a poco gas idrogeno o gas carburo idrico. Allorchè alla fine l' aggiunta d' una novella quantità di sodio non produce più effervescenza, si ha nella storta una massa sciropposa d' un rosso-carico, che col raffreddamento diventa solida come un estratto ed ha odor particolare. Col disseccamento nel vòto su l' acido solforico, si può trasformare in massa dura di lucentezza vitrea, facile a ridurre in polvere rossa, ma che assorbe di nuovo l' umidità appena viene a contatto dell' aria. Allorchè invece di disseccarla in tal modo si unisce coll' acqua, se ne scioglie una gran parte ed alla superficie del liquore si separa il carbonato etilico, che si toglie per lavarlo e distillarlo coll' acqua. Affin di ottenerlo perfettamente secco si mette a contatto col cloruro calcico; dopo di averlo decantato di nuovo si priva dell' alcool e forse d' un poco d' etere riscaldandoli in un vaso distillatorio, fino a che il suo punto d' ebollizione non si alzi più. Si distilla di nuovo sul sodio ad oggetto di privarlo d' un poco d' ossalato etilico che potrebbe forse ritenere ancora.

Il carbonato etilico è un liquido senza colore, fluido, di odore aggradevole, rinfrescativo, analogo a quello dell' ossalato etilico; il suo sapore è abbruciante ed aromatico. Il suo p. sp. è di 0,975 a 19°. Il suo punto di ebollizione si trova tra 125° e 126°. È difficile ad infiammare ed arde con fiamma azzurra, i cui orli non son luminosi. È insolubile in acqua; solubilissimo in alcool ed in etere. Allorchè si unisce la sua soluzione alcoolica coll' idrato sodico e si opera a freddo, non avvien cambiamento; ma a caldo il liquore deposita del carbonato sodico in forma di un precipitato voluminoso e l' etere si trasforma in alcool. Secondo l' analisi eseguita da Ettling sotto la direzione di Liebig, questa combinazione è formata di:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	51,31	5	51,328
Idrogeno.	8,58	10	8,380
Ossigeno.	40,11	3	40,292

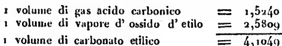
Dietro ciò è composto di :



1 atomo di acido carbonico $= C + 2O$
1 atomo di ossido d' etilo $= 4C + 10H + O$

$5C + 10H + 3O$

Il suo atomo pesa 741,59 e contiene sopra 100 parti 37,126 d' etere e 62,874 di acido carbonico. Secondo le sperienze di Ettling il peso specifico del suo vapore è di 4,243. Secondo il calcolo si ha :



1 volume di gas acido carbonico	=	1,5240
1 volume di vapore d' ossido d' etilo	=	2,5809
1 volume di carbonato etilico	=	4,1049

Così in questa combinazione, come nell' ossalato, l' ossido d' etilo e l' acido si sono condensati da due volumi ad 1 volume.

Il processo descritto per preparare quest' etere è complicatissimo non si sa ancora quali sono i fenomeni che avvengono e quale la combinazione sodica che formasi. Deesi presumere che quest' etere produrrebbesi per doppia scomposizione, con la distillazione de' sali doppî anidri di solfato o di fosfato etilico.

Carbonato etilo-potassico, scoperto da Dumas e Peligot. Per ottenerlo si scioglie nell' alcool perfettamente anidro dell' idrato potassico perfettamente privato di qualunque eccesso di acqua con la fusione al calor rosso; e si fa passare del gas acido carbonico secco a traverso la soluzione artifizialmente raffreddata. Il gas è assorbito, ed il liquore s' intorbida di modo che finisce col rapprendersi in massa. Si mescola con un volume di etere anidro uguale al suo, si gitta sopra un filtro e si lava con etere privo di acqua. La massa è una mescolanza del sale suddetto con carbonato neutro e bicarbonato potassico. I due ultimi sali non si sciolgono, quando, dopo che l' etere è filtrato, si versa sul filtro dell' alcool anidro che scioglie il carbonato etilo-potassico. Si lascia cadere la soluzione a stilla a stilla nell' etere anidro che determina la precipitazione del sale, e si continua a versar dell' alcool anidro sul filtro, fino a che si scorge che il liquido che passa pel filtro è ancora intorbidato dall' etere. Si separa il sale dal liquore per quanto sollecitamente è possibile, e si fa seccare nel vôto. È anidro, di lucentezza iridescente e quasi grasso al tatto. Sottoposto alla distillazione secca, produce del gas acido carbonico, un gas combustibile, un liquido etereo (carbonato etilico ?) e rimane una mescolanza di carbonato potassico e d' un poco di carbone. L' acqua lo scompone all' istante in alcool e in carbonato potassico. La minima quantità di acqua che si aggiunge alla sua soluzione al-

coolica, precipita del bicarbonato potassico in iscaglie di lucentezza iridescente, che presentano l'aspetto del sale non iscomposto. Non è stato possibile produrre bicarbonato etilico, e forse questo sale non può esistere sotto la pressione ordinaria.

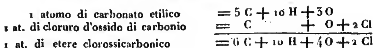
Allorchè si satura di gas acido carbonico secco una soluzione di gas ammoniaco anidro nell'alcool privo di acqua, producesi un altro sale sul quale Dumas e Peligot non danno schiarimenti.

Carbonato d' ossido etilico e di cloruro d' ossido di carbonio. È stato scoverto da Dumas che l' ha chiamato *etere clorossicarbonico.* Ottiensi mettendo l' alcool assoluto a contatto col gas colorossicarbonico. L' assorbimento si fa facilmente e con produzion di calore. Se ne può preparare grande quantità facendo giungere in un pallone di 15 litri, pieno di gas clorossicarbonico preparato co' mezzi e con le precauzioni ordinarie, circa 30 grammi d' alcool assoluto. Dopo un quarto di ora tutto il gas è assorbito. Secondo Dumas la luce solare non è indispensabile all' assorbimento d' una mescolanza di gas cloro e di gas ossido carbonico fatto dall'alcool, e la combinazione si compie in 24 ore. Ma la combinazione preparata di questa maniera potrebbe benissimo contenere grandi quantità de' prodotti che risultano dall' azione del cloro solo sull'alcool. L'uso de' mastici resinosi per lutare il pallone nel quale si opera presenterebbe gravi inconvenienti a cagion dell' alcool di cui si fa uso. Si riesce ad evitare tali inconvenienti servendosi di gommelastica. Si prende un pallone qualunque, ben secco, ed un robinetto al quale è fortemente ligato il collo d'una boccia di gommelastica, la cui pancia è aperta in modo da ricevere il collo del pallone sul quale si adatta fortemente. Con una piastra di piombo che si adatta su la gola del pallone e che lascia passare l'estremo del robinetto, si mantiene la gommelastica e s'impedisce di alterarsi per la forma sotto la pressione atmosferica, quando si fa il vôto nel pallone. Si agita il liquido nel pallone, e quando sembra terminata la reazione, si lascia entrare l'aria per surrogare il gas che è sparito. Terminata l'operazione, si estrae il liquore dal pallone, e vi si aggiunge a poco a poco il suo volume di acqua stillata. All'istante stesso formansi due strati, uno pesante d' aspetto oleoso, dell' apparenza dell' etere ossalico, l'altro più leggiero, acquoso e fortemente impregnato d'acido idroclorico libero. Il prodotto oleoso tolto con una pipetta e privato dell'acqua e dell'acido idroclorico con la rettificazione sul cloruro di calcio e sul litargirio a bagno-maria, presenta le seguenti proprietà. È liquido senza colore, fluidissimo, senza azione su la carta di tornasole. Il suo odore è molto aggradevole quando si respira l'aria che ne contiene un poco; ma se il vapore è puro o quasi puro, è soffocante ed in massimo grado provoca la lagrimazione. Bolle a 94° C. sotto la pressione di 0,773; la sua densità è uguale a 1,133 a 15°. Brucia con fiamma verde. È insolubile nell'acqua; ma l'acqua calda gli fa soffrire una scomposizione parziale divenendo acida. L'acido solforico concentrato lo scioglie e se si riscalda dolcemente, la soluzione si fa con isvolgimento di gas acido idroclorico; a calor più avanzato l'acido diventa nero e si svolge un gas combustibile.

Dumas l' ha trovato composto di:

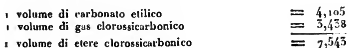
	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	34,2	8	33,6
Idrogeno	5,0	10	4,6
Ossigeno	30,1	4	29,4
Cloro	30,7	2	32,4

Gli atomi son riuniti nel modo seguente :



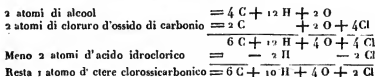
1 atomo di carbonato etilico $= 5\,C + 10\,H + 3\,O$
1 at. di cloruro d'ossido di carbonio $= C + O + 2\,Cl$
1 at. di etere clorossicarbonico $= 6\,C + 10\,H + 4\,O + 2\,Cl$

Il suo vapore è composto di :



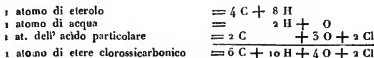
1 volume di carbonato etilico $= 4,105$
1 volume di gas clorossicarbonico $= 3,438$
1 volume di etere clorossicarbonico $= 7,543$

Da ciò segue che un volume dee pesare 3,771 ; questo numero che si accorda molto bene col risultamento dell'esperienza, prova che i vapori si combinano senza condensazione. La formazione di questo corpo si spiega mediante le seguenti reazioni :



2 atomi di alcool $= 4\,C + 12\,H + 2\,O$
2 atomi di cloruro d'ossido di carbonio $= 2\,C + 2\,O + 4\,Cl$
$6\,C + 12\,H + 4\,O + 4\,Cl$
Meno 2 atomi d'acido idroclorico $= - 2\,H - 2\,Cl$
Resta 1 atomo d' etere clorossicarbonico $= 6\,C + 10\,H + 4\,O + 2\,Cl$

Dumas considera la sua composizione in altro modo. Secondo lui, questo corpo è l'etere d'un acido particolare (al quale egli dà il nome di acido clorossicarbonico), composto di 2 atomi di carbonio 3 atomi di ossigeno , e 1 atomo doppio di cloro. Quest'ultimo sostituisce l'atomo d'ossigeno che sarebbe necessario per formare 2 atomi d' acido carbonico. Lo specchietto seguente mostra questa composizione :



1 atomo di eterolo $= 4\,C + 8\,H$
1 atomo di acqua $= 2\,H + O$
1 at. dell' acido particolare $= 2\,C + 3\,O + 2\,Cl$
1 atomo di etere clorossicarbonico $= 6\,C + 10\,H + 4\,O + 2\,Cl$

È necessario di far notare che quest'acido, del quale non si conosce veruna altra combinazione , non è ammesso se non come un mezzo per ispiegare i fatti.

Allorchè si tratta l'etere clorossicarbonico coll'ammoniaca caustica , si scioglie con violenza e produzione di calore. L'ammoniaca si combina col cloro per formar sale ammoniaco. L'idrogeno neces-

sario per la formazione dell'ammonio vien preso su l'ammoniaca, senza che si svolga azoto. 1 at. doppio d'ammoniaca $N_2 H_2^3$ perde 2 at. d'idrogeno che servono a formare il sale ammoniaco e rimane 1 at. doppio di NH^2, che entra nella novella composizione e sostituisce l'at. doppio di cloro tolto. Il carbonato etilico non soffre scomposizione, ed il cloruro d'ossido di carbonio, $CO + Cl_2$ tornando a perdere il cloro, si combina con $N_2 H_2^2$ per trasformarsi in $N_2 H_2^2 + CO$, o in amido nel quale $N_2 H_2^2$ è unito alla metà altrettanto d'ossido di carbonio che nell'ossamide ($N_2 H_2^2 + C_2 O_2$). Questo composto, $N_2 H_2^2 + CO$ che rimane in combinazione col carbonato d'ossido d'etilo, ha esattamente la medesima composizione di un de'corpi che trovasi nell'orina degli animali, cioè l'urea. Finchè non s'isolerà questo corpo dal carbonato etilico, è chiaro che non si potrà decidere se è identico coll'urea, o., ciò che sembra più facilmente probabile, se non ne constituisce una modificazione isomerica. Dumas che ammette l'identicità, chiama la novella combinazione *uretana*. Io ho proposto di chiamarla *carbonato d'ossido d'etilo e d'amidido d'ossido di carbonio*. (Kohlensaurus Aethyloxyda Hohlenoxyd-Amidid). L'ossamide $= C_2 O_2 N_2 H_2^2$ è l'amiduro d'ossido di carbonio. (Kohlenoxyd-Amidür).

Si scioglie l'etere clorossicarbonico nell'ammoniaca caustica liquida, si svapora il liquore nel vôto fino a secchezza, si mette il residuo in una storta perfettamente secca e si distilla a bagno di olio: passa dell'uretana. Il cloruro d'ammonio rimane nella storta ed anche ad un calore che non ecceda molto quello dell'acqua bollente. L'uretana distilla in forma liquida e si rapprende nel recipiente in massa fogliacea iridescente, come il bianco di balena. Se una soluzione di nitrato d'argento intorbida la soluzione acquosa di questo corpo, l'uretana contiene ancora cloruro ammonico e bisogna di nuovo rettificarla.

L'uretana è senza colore, fusibile al di sotto di 100°, volatile e suscettiva di distillare senza alterazione verso i 180°, quando è secca. Allorchè incontra de'vapori acquei si scompone; producendo torrenti di gas ammoniaco. È solubilissima nell'acqua fredda e nell'acqua calda. La sua soluzione alcoolica non ha azione su i sali d'argento. Coll'evaporazione spontanea la sua soluzione dà grandi regolari cristalli, di tale dimensione che di rado se ne ottengono con altri corpi. Secondo l'analisi è composta.

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	40,5	6	40,8
Idrogeno.	7,9	14	7,7
Azoto.	15,6	2	15,7
Ossigeno	36,0	4	35,8

La composizione di questo corpo può esprimersi con la formola $\dot{A}a\,\ddot{C} + \dot{C}\,N_2 H_2^2$. Gli atomi sono distribuiti come segue:

1 atomo di carbonato etilico	$= 5C + 10H + 3O$
1 at. d'amide d'ossido di carbonio	$= C + 4H + O + 2N$
1 atomo d'uretana	$= 6C + 14H + 4O + 2N$

Può ravvicinarsi all' ossalato d'ossido d'etilo e di amido in quanto che se si sottrae un atomo d'ossido di carbonio dell' acido ossalico e 1 atomo di ossido di carbonio dall' ossamide, formasi dall' uretana. La composizione di questo corpo può in varie guise rappresentarsi, ma la composizione riferita è la più probabile di tutte quelle che potrebbonsi immaginare. Si può per esempio, rappresentar questo corpo con la formola $C^4 H^8 \ddot{C} + N^2 H^{2s} \dddot{C}$, o con l'altra ${}^{4}_{10}\dot{A}e\ \dddot{C} + N^2 H^{2s}$, ovvero considerarlo come carbonato d'eterolo con carbonato d'ammoniaca anidro, o come ossalato d'ossido d'etilo con amide, ecc.

Dumas ha trovato 3,14 pel peso specifico del vapore di questo corpo. Dietro questo risultamento sembra che:

1 vol. di carbonato etilico	=	4,1049
1 vol. di amide d' ossido di carbonio (1)	=	2,0893
danno 2 vol. d' uretana	=	6,1942

Per conseguenza 1 volume pesa 3,0971 o all' incirca ciò che ha indicato l'esperienza. Così 1 volume d' uretana contiene 1/2 volume dell' uno e dell' altro componente.

Acetato etilico, ${}^{4}_{10}\dot{A}c\ {}^{4}_{6}\dddot{A}$, *etere acetico*. È stato scoverto nel 1759 da Lauraguais. Trovasi talvolta bello è formato nel vino, che quando si distilla, l'etere acetico passa il primo. Esso dà l'odor distintivo a quella specie d' acquavite detta Cognac. Per lungo tempo si è discusso se l' acido acetico solo avava la proprietà di trasformare l' alcool in etere. Scheele e varî altri chimici pretendevano che no; ma da più recenti esperienze risulta che se si distilla a varie riprese una mescolanza d'alcool anidro e di acido acetico concentratissimo questi due liquidi si combinano e producono l' etere acetico. Ma se, invece di operare in tal modo, si aggiunge alla mescolanza un poco di acido solforico, la formazione dell' etere avviene con la maggiore facilità. L' acido solforico produce allora dell' etere che si combina all' acido acetico, nell' atto della sua formazione.

Si conoscono varî metodi per preparare l' etere acetico. Thenard ha fatto conoscere i due seguenti: a). Si uniscono 100 parti di alcool di 0,83 con 63 parti di acido acetico concentrato e con 17 parti di acido solforico ad 1,85 e se ne distillano 125 parti.

b) Si distilla fino a secchezza una mescolanza di 3 parti di acetato potassico, di 3 parti di alcool e di 2 parti d' acido solforico; si unisce il prodotto della distillazione con 1/5 d' acido solforico e si distilla una seconda volta. Ovvero si mescolano 2 parti di acetato piombico effiorito con una parte di alcool ed un poco più di una parte di acido solforico.

(1) Il suo peso si calcola nel modo seguente:

1 volume di gas ossido di carboaio	=	1,9514
1 volume di gas idrogeno	=	0,2752
1 volume di gas azoto	=	1,0520
2 vol. d' amide d' ossido di carbonio	=	4,1786

Donde 1 vol. = 2,0893.

Bucholz prescrive di fare una mescolanza di 16 parti di acetato piombico, di 9 parti di alcool e di 6 parti d'acido solforico concentrato. Per la stessa quantità di acetato piombico, Liebig prescrive 4 parti d' alcool anidro e 5 parti d' acido solforico concentrato. Dopo di aver distillato l' etere si riscalda per qualche tempo in vaso aperto fino a 40°, affin di separarne l' ossido d' etilo libero che contiene.

L' etere acetico così ottenuto contiene sempre dell' alcool e talvolta ne contiene tanto che quando se ne vuol separar l' etere coll' acqua, il tutto si scioglie nell' acqua stessa. È difficile di privar l' etere di tutto l' alcool. Per giungervi, s' introduce nel liquido distillato della potassa caustica secca, o del cloruro calcico fuso e grossolanamente pestato; questi corpi si sciolgono nell'alcool e formano una soluzione che va al fondo e si separa dall' etere. Allorchè l' etere è acidissimo, conviene di saturar prima l' acido con la potassa, e di versar l'etere sul cloruro calcico, e di distillarlo, dopo di averlo lasciato per alcuni giorni a contatto con questo sale. Ma per togliere tutto l'alcool, è ordinariamente necessario che si lavi prima l' etere un gran numero di volte coll' acqua, ciò che può farsi senza perdita considerevole. La cosa principale è di non adoperare un eccesso di alcool. Liebig ha osservato che il cloruro calcico si fondeva nell' etere, fino a quando questo non era privo di alcool e di acqua. Ma appena il cloruro calcico ha assorbito questi corpi, l'etere scioglie il cloruro calcico fuso, inseguito di che il tutto si rapprende in massa di cristalli formati da una combinazione d' acetato etilico e di cloruro calcico, come si osserva con la combinazione cristallizzabile dell' acetato calcico e dello stesso sale. Allorchè si distilla l' indicata combinazione, si scompone in acetato etilico che si svolge ed in cloruro calcico che rimane, conservando la forma de' cristalli.

L' etere acetico è senza colore, di odore aggradevolissimo di etere, di sapor del pari piacevole e scottante. Secondo Gehlen, la sua densità è di 0,882 a 18° e, secondo Thenard, è di 0,886 a 7°. Secondo Dumas e Boullay bolle a 74° sotto la pressione di $0^{m},76$, e quando è interamente privo di alcool, la densità del suo vapore è di 3,06, mentre il vapor dell' etere che contiene dell' alcool ha una densità di circa 2,5. L' etere acetico s' infiamma facilmente ed arde spandendo odore acido, e rimanendo un' acqua che contiene dell' acido acetico. Si conserva senza alterarsi. A 17° esige per disciogliersi 7 1/2 parti di acqua. Si combina in tutte le proporzioni coll' alcool; e lo spirito di vino anche allungato ne scioglie molto più dell' acqua. Se si unisce una simile soluzione coll' idrato potassico o calcico e si distilla la mescolanza, l' etere si scompone, la base si combina coll' acido acetico, e passa dell' alcool nel recipiente. Del resto l' etere acetico si comporta con lo zolfo, col fosforo, con gli acidi, con varî sali, con gli olii e con le resine, presso a poco come l' etere.

Secondo Boullay e Dumas da una parte, e Liebig da un' altra, l' etere acetico è composto di:

	Esperienza.		Calcolato.	Atomi.
	D. e B.	L.		
Ossigeno	36,426	35,86	35,993	4
Idrogeno.	8,755	9,67	8,983	16
Carbonio.	54,820	54,47	55,024	8

L'atomo dell'etere acetico pesa 1111,34 ed è composto di 57,87 d'acido acetico e di 42,13 di etere.

Gli atomi son distribuiti nel modo seguente:

1 atomo d'acido acetico	$= 4C + 6H + 3O$
1 atomo d'ossido etilico	$= 4C + 10H + O$
1 atomo d'acetato etilico	$= 8C + 16H + 4O$

Il suo vapore è formato di:

1 volume d'ossido d'etilo	= 2,5809
1 volume d'acido acetico (1)	= 3,5459
2 vol. d'acetato etilico senza condensazione	= 6,1268

Per conseguenza 1 vol. pesa 3,6634. L'esperienza ha dato 3,06.

Sotto-acetato etilico, $\bar{A}e^3\ddot{A}$, *acetale*. È stato scoverto da Dobereiner che gli ha dato il nome di *etere ossigenato*. Ma la sua composizione è stata determinata da Liebig che l'ha chiamato *acetale* derivato da *acetum* e *alcool*. Il primo metodo secondo il quale Dobereiner l'ha preparato consisteva a distillare nel modo seguente una mescolanza di alcool di acido solforico e di surossido manganico. Si uniscono in un'ampia storta 46 parti di alcool anidro con 125 parti d'acido solforico e 133 di manganese in polvere. Si adatta al collo della storta una lunga canna di vetro che si raffredda con la neve o con acqua fredda, e si ricevono i prodotti della distillazione in un recipiente che si manterrà similmente freddo. Si riscalda dolcemente la storta con la fiamma d'una lampana a spirito di vino, e quando la massa entra in movimento, si toglie la lampana, giacchè il calore prodotto dalla reazione è allora sufficiente per determinare l'ebollizione del liquore. I prodotti della distillazione passano in abbondanza a traverso la canna di vetro, che dee per conseguenza esser fortemente raffreddata. L'operazione termina tra pochi minuti. Si trovano allora nel recipiente due liquidi, uno de'quali è principalmente alcool, contenente un poco di etere ossigenato, che se ne può separare coll'acqua. Il liquido più pesante è l'etere ossigenato. Si separa dall'alcool e si distilla una seconda volta; rimane allora nella storta un olio dolce di vino che è mescolato con molto acido solforico, e finisce col diventar nero. L'etere ossigenato rettificato è senza colore, ed emana un odore che ricorda simultaneamente quello dell'etere ordinario, quello dell'etere nitroso e quello dell'etere acetico. — Tuttavia, preparato di questa maniera, è imbrattato di grande quantità di acetato e di formato d'ossido d'etilo. Ottiensi puro col metodo posteriormente indicato da Dobereiner. Secondo questo metodo s'introduce in un fiasco molto alto ed a larga apertura uno strato di alcool dell'altezza di circa un pollice, e si sospendono sopra di questo liquido 3 o 4 cristalli da orologio contenente uno strato di 2 linee di spugna di pla-

(1) Il peso specifico del vapor d'acido acetico può calcolarsi nella stessa guisa de'corpi precedenti; ma darò in appresso più positivi risultamenti a questo riguardo.

tino, umettata con un poco di acqua. Si abbandona così il vaso a sè stesso in luogo caldo, per varî giorni. Tosto il liquido diventa acidissimo, e contiene dell' acido acetico. Dopo averlo neutralizzato con carbonato calcico si distilla e si rimane il prodotto a contatto col cloruro di calcio, che si cambia quando è umettato. In questo modo si toglie l' alcool e l' acqua mentre l' acetale, l' aldeide, e l' etere acetico si separano in forma d' uno strato fluidissimo. Finalmente si distilla il liquore decantato, badando di notarne il punto d' ebollizione, e quando è giunto a 94° si cambia recipiente, giacchè ciò che distilla allora è acetale puro.

L' acetale è un liquido senza colore, fluidissimo come l' etere, ha odor particolare che ricorda quel del vino d' Ungheria; bolle a 95°,2; il suo peso specifico è di 0,823 a 20°. Si scioglie in 6 a 7 parti di acqua ed in tutte le proporzioni nell' alcoole. Si può riscaldare con una soluzione alcoolica di potassa, senza che s' imbruni; ma a contatto dell' aria questa mescolanza assorbe ossigeno e prende una tinta d'un bruno-carico, dipendente dalla formazione della resina d' aldeide. L' acido solforico concentrato lo cambia in liquido bruno, che tosto annerisce addensandosi. Secondo Liebig è composto nel modo seguente:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	59,71	16	59,72
Idrogeno.	11,58	36	10,57
Ossigeno. , . . .	38,63	6	29,31

Gli atomi son distribuiti come l' indica lo specchietto seguente:

3 atomi d' ossido d' etilo	$= 12\ C + 30\ H + 3\ O$
1 atomo d' acido acetico	$= 4\ C + 6\ H + 3\ O$
1 atomo d' acetale	$= 16\ C + 36\ H + 6\ O$

Non si conoscono combinazioni dell' acetato etilico con altri acetati.

Tartrato etilico. Non si è potuto ancora produrre questa combinazione se non imbrattata d' acido tartrico idrato o di qualche tartrato. Da lungo tempo credevasi già di conoscere una specie d' etere tartrico, che Thenard aveva tentato di preparare, ma più recenti esperienze han mostrato che il corpo che si otteneva, seguendo il suo metodo, era mescolanza di solfato etilico-potassico e di tartrato etilico-potassico. Ciò che ora sappiamo su tale combinazione è stato scoverto da Guerin-Vary, la memoria del quale contiene le indicazioni che passo a riferire.

Bi-tartrato etilico, $^{4}_{10}\dot{A}e\ ^{4}_{4}\ddot{\ddot{T}} + \dot{H}^{2}\ ^{4}_{4}\ddot{\ddot{T}}$, *acido etero-tartrico.* Ottiensi questa combinazione sciogliendo fino a saturazione l' acido tartrico nell' alcool anidro ad una temperatura di 60° a 76° e mantenendo la soluzione per alcune ore a questa temperatura. Formasi anche senza aiuto di calore, ma allora esige molto tempo. A freddo l' alcool scioglie minor quantità d' acido tartrico; ed ottiensi meno tartatro acido d' ossido d' etilo, ma il prodotto è più puro, atteso che avviene fa-

cilmente che il liquido si colorisce col calore. Si aggiunge poi un poco di acqua al liquore, si svapora a consistenza sciropposa e si abbandona a sè stesso in un vaso evaporatorio sull' acido solforico. In tal guisa la combinazione a poco a poco si rapprende in cristalli. Se contenesse cristalli d' acido tartrico libero, si scioglierebbe in acqua, si tratterebbe la soluzione col carbonato baritico fino a compiuta precipitazione dell' acido tartrico, e, dopo di aver precipitata la barite disciolta coll' acido solforico, si svaporerebbe di nuovo la soluzione.

Il bitartrato etilico cristallizza in prismi romboidali, e l' acqua-madre che rimane, alla fine si dissecca in massa senza colore, e che è la combinazione medesima. Il suo sapore è dolcigno ed acido, ma tale acidità è molto più leggiera di quella dell' acido tartrico. È più pesante dell'acqua, può accendersi ed arde con fiamma azzurra, svolgendo odore di acido piro-tartrico. A 30° si ammollisce; a 90° si fonde in un liquido sciropposo; a 104° incomincia a scomporsi, ed a 165° bolle e svolge alcool, acqua, acetato etilico, acido carbonico e gas carburo idrico i quali provengono dalla scomposizione dell'acido tartrico per effetto della distillazione secca. È tanto solubile nell'acqua, che si liquefà all'aria. È solubilissimo nell'alcool, ma insolubile nell' etere. Allorchè si abbandona la sua soluzione acquosa per qualche tempo a sè stessa, si scompone intieramente in acido tartrico e in alcoole. Scioglie lo zinco ed il ferro con isviluppo di gas idrogeno, ma non ha azione su lo stagno. L' acido solforico concentrato lo scioglie con isviluppo d' acido solforoso. Coll' acido nitrico produce acido ossalico. Guerin-Vary l' ha trovato composto come segue :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	40,95	12	40,91
Idrogeno.	5,77	20	5,56
Ossigeno.	53,28	12	53,53

Gli atomi son combinati nel modo seguente :

1 atomo d' ossido d' etilo	$= 4\,C + 10\,H + O$
2 atomi d' acido tartrico	$= 8\,C + 8\,H + 10\,O$
1 atomo di acqua	$= 2\,H + O$
1 atomo di bi-tartrato etilico	$= 12\,C + 20\,H + 12\,O$

Il suo atomo pesa 2242,051. L' atomo anidro peserebbe 2129,572. 100 parti contengono 26,880 d' ossido etilico, 74,163 d' acido tartrico e 5,017 di acqua.

Forma con altri tartrati de' sali doppî, allorchè l' acqua della combinazione precedente è sostituita da una base salificabile. Nondimeno le basi non possono adoperarsi allo stato d' idrati, giacchè un eccesso di questi scomporrebbe il tartrato etilico neutro; è preferibile per tale oggetto di adoperare i carbonati; ma è meglio scomporre il tartrato etilo-baritico con un solfato. Con gli alcali otterrebbesi al contrario dell' alcool e de' sur-tartrati, i quali o precipiterebbero o cristallizzerebbero. I sali doppî del tartrato etilico ordinariamente cri-

stallizzano con facilità, son solubilissimi nell'acqua e nell'alcool acquoso, ma poco solubili nell'alcool forte, e son grassi al tatto. Riscaldati in vaso aperto possono infiammarsi e per alcuni istanti bruciare con fiamma azzurra a modo di alcool. Alla distillazione secca somministrano acqua, alcool, acetato etilico, ed alla fine i prodotti ordinari de' bitartrati. Allorchè si uniscono allo stato secco co' carbonati alcalini, e si riscalda la mescolanza in vaso distillatorio da 160° a 170°, producono alcool, acetato etilico ed un corpo oleaceo di sapore amarissimo. Le loro soluzioni acquose bollendole si scompongono; si svolge dell'alcool e producesi un bi-tartrato. Tutti contengono acqua di cristallizzazione che perdono nel vòto su l'acido solforico. Il sale argentico però fa eccezione a questa regola perchè è anidro.

Il tartrato etilo-potassico, $\dot{K}\,\ddot{\overline{T}} + \dot{A}e\,\ddot{\overline{T}}$, *etero-tartrato potassico*, cristallizza in prismi romboidali, i cui angoli son di 124° e di 50° e le sommità oblique de' quali formano 112°, 30. Si scioglie in un peso d'acqua fredda uguale al suo: l'acqua bollente lo scioglie in tutte le proporzioni. L'alcool freddo di 55 per 100 non lo scioglie, ma al calor dell'ebollizione ne scioglie piccola quantità. Si fonde a 205°. Contiene 4 per 100 o un atomo d'acqua di cristallizzazione.

Il *tartrato etilo-sodico* cristallizza in foglie che contengono 2 atomi di acqua.

Il *tartrato etilo-ammonico* cristallizza in aghi sottili, flessibili, di lucentezza setacea.

Il *tartrato etilo-baritico* ottiensi, allorchè nella preparazione del sale acido, si neutralizza il liquore per separarne il tartrato baritico che si è precipitato. Coll'evaporazione del liquore se ne forma novella quantità che si precipita e si separa; in seguito di che si fa svaporare il liquore su l'acido solforico. Così preparato il sale cristallizza in prismi aggruppati o in tavole romboidali di lucentezza iridescente. A 190° si ammollisce, ed a 200° si fonde ed esala vapori d'alcool e di etere. 100 parti di acqua sciolgono 38,12 del sale a 23°, e 127,04 parti all'ebollizione. È insolubile nell'alcool anidro, ma l'alcool di 95 centesimi ne scioglie piccola quantità. Il sale cristallizzato contiene 7 per 100 o 2 atomi di acqua.

Il *tartrato etilo-calcico* cristallizza in prismi rettangolari, lunghi e schiacciati. Contiene 5 atomi di acqua di cristallizzazione in cui si fonde a 100° e che a poco a poco si sviluppa rimanendo il sale secco. A 210° il sale soffre la fusione ignea, ed a 215° incomincia a scomporsi.

Il *sale zinchico* si rapprende in cristalli prismatici, rettangolari, molto grassi al tatto.

Il *sale rameico* cristallizza in aghi azzurri, di lucentezza setacea, che contengono 6 atomi di acqua di cristallizzazione, ed effioriscono all'aria.

Il *sale piombico* è poco solubile in acqua, e precipitasi da una mescolanza d'acetato piombico e surtartrato etilico, in aghi cristallini, piccoli, bianchi, iridescenti.

Il *sale argentico* ottiensi per doppia scomposizione, precipitando il nitrato argentico col sale potassico. Si precipita in piccoli aghi sottili che a poco a poco si depositano e sembrano aver grossezza mag-

giore nel mezzo che agli estremi. Alla luce del sole diventa prima rosso, e poi nero. È poco solubile nell'acqua fredda. Non si scompone a 50°. A 100° si scompone tanto all'aria che sotto l'acqua e dà argento metallico.

Racemato etilico, ${}^{4}_{10}\dot{A}e\,{}^{4}_{4}\dddot{U} + \dot{H}\,{}^{2}_{2}\,{}^{4}_{4}\dddot{U}$ (1), *acido etero-racemico*. Non si ottiene se non in combinazione coll'acido racemico idrato o con altri racemati. È stato scoverto e descritto da Guerin-Vary. Si prepara esattamente allo stesso modo del sale precedente, e forma anche de' cristalli uguali a quelli di questo sale, tranne che le faccie terminali o le basi di tali cristalli fanno un angolo più acuto con le faccie laterali. Ha del rimanente le stesse proprietà chimiche del sale precedente. La differenza tra questi due sali è che i 2 atomi di acqua che contiene l'acido racemico cristallizzato, entrano anche ne' cristalli del bi-racemato etilico, come si scorge dall' analisi seguente di Guerin-Vary:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	38,77	12	38,95
Idrogeno.	5,91	22	5,85
Ossigeno.	55,32	18	55,22

Gli atomi son combinati nel modo seguente:

1 atomo d' ossido d' etilo	$= 4\,C + 10\,H + O$
2 atomi d' acido racemico	$= 8\,C + 8\,H + 10\,O$
2 atomi di acqua	$= + 4\,H + 2\,O$
1 atomo di bi-racemato etilico	$= 12\,C + 22\,H + 13\,O$

Il suo atomo pesa 2354,53. Considerato allo stato anidro come dell' acido etero-racemico, ha lo stesso peso atomistico dell' acido etero-tartrico, cioè 2129,572.

Forma con altre basi de' sali doppi ne' quali i 2 atomi di acqua trovansi sostituiti da 1 atomo di base. Questi sali si comportano perfettamente allo stesso modo de' sali doppi del tartrato etilico ad avanzata temperatura, coll' acqua, coll' alcool, con gl'idrati delle basi, ecc. Questi sali contengono dell' acqua di cristallizzazione la cui quantità è talvolta diversa; ma perdono quest' acqua nel vòto sull' acido solforico.

Racemato etilo-potassico, $\dot{K}\,\dddot{U} + \dot{A}e\,\dddot{U} + 2\dot{H}_2$. Cristallizza in prismi quadrangolari, obbliquamente troncati all' estremità e le cui faccie terminali o le basi han maggior lucentezza delle faccie laterali. Contengono 7 1/2 per cento di acqua di cristallizzazione.

Il *sale baritico* cristallizza in mammelloni composti di prismi dilicati. È insolubile nell' alcool e contiene 2 atomi di acqua.

Il *sale argentico* rassomiglia in tutto al tartrato corrispondente.

Piro-tartrato etilico, ${}^{4}_{10}\dot{A}\,{}^{5}_{6}P\,\ddot{T}$. È stato descritto e scoverto da Grunner. Malaguti l' ha più estesamente esaminato. Ottiensi unendo

(1) Per distinguere l'acido racemico dall' acido tartrico, che ha la medesima formola, si può indicare col simbolo ${}^{4}_{4}\dddot{U}$, dedotto da *acidum uvicum*.

2 parti di acido piro-tartrico con 4 parti di alcool di 0,82 di densità ed 1 parte di acido idroclorico, distillando la mescolanza e ricoobando varie volte. Alla fine si mescola il residuo di color carico coll' acqua che precipita l' etere. Si lava questo coll' acqua, poi si distilla sull' ossido piombico. Forma un liquido senza colore, di odor d' acoro verace, di sapor acre ed amaro, d' un peso specifico di 1,026 a 18°,5. Bolle a 218° e sotto una pressione di 0^m, 758 di mercurio, ma il punto di ebollizione s' innalza a poco a poco, ed allora una parte del sale si scompone: è poco solubile nell' acqua, ma solubile in tutte le proporzioni nell' acqua e nell' etere, non è infiammabile e non soffre scomposizione per parte del sale ammoniaco e del gas cloro. Allorchè riman lungamente a contatto coll' acqua e con un alcali si scompone, producendo dell' alcool e dell' acido pirotartrico. A freddo gli acidi solforico ed idroclorico lo sciolgono senza alterazione; a caldo questi acidi lo scompongono. L' acido nitrico non lo scioglie, ma lo scompone a caldo. Malaguti l' ha trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	57,43	9	57,91
Idrogeno.	8,97	16	8,31
Ossigeno.	33,90	4	33,78

Gli atomi son disposti nel modo seguente:

1 atomo d' ossido d' etilo	$= 4\,C + 10\,H + O$
1 atomo d' acido pirotartrico	$= 5\,C + 6\,H + 3\,O$
1 atomo di pirotartraro etilico	$= 9\,C + 16\,H + 4\,O$

Il suo atomo pesa 1167,760.

Citrato etilico $\overset{4}{\underset{10}{}}\dot{A}e\,\overset{4}{\underset{4}{}}\ddot{C}$, *etere citrico*. È stato scoverto da Thenard e più estesamente studiato da Malaguti. Ottiensi unendo 90 parti d' acido citrico cristallizzato e 110 parti d' alcool di 0,814, ed aggiungendo a poco a poco 50 parti di acido solforico concentrato; e distillando il tutto fino a che ne sia passato circa $\frac{1}{3}$ dell' alcool e l' ossido d' etilo incominci a svilupparsi. Al residuo nella storta si aggiungono due volte il suo volume di acqua, che precipita l' etere in forma di corpo oleaceo. Si agita questo a varie riprese coll' acqua, fino a tanto che non perde più acido e non rimane più residuo coll' evaporazione. L' etere è colorito. Si scioglie nell' alcool, si fa digerire la soluzione con carbone di lisciva di sangue, fino a che sia presso a poco scolorito, poi si filtra, si concentra col calore e quindi si svapora nel vòto su l' acido solforico. Una libbra d' acido citrico somministra circa 15 grammi di citrato etilico.

Questo corpo ha le seguenti proprietà. Forma un olio chiaro, gialliccio, che ha un odor d' olio d' uliva ed un sapor disaggradevole ed amaro. Il suo peso specifico è di 1,142 a 21°. Può volatilizzarsi, ma il suo punto di ebollizione è tanto prossimo a quello della sua

scomposizione, che, in questa operazione, la maggior parte si scompone. Può essere infiammato. A 120° incomincia ad intorbidarsi ed a colorirsi; a 270° diventa rosso; a 380° entra in ebollizione e somministra dell' etere citrico, un corpo oleaceo bruno, dell' alcool acquoso, de' gas combustibili ed un residuo di carbone. È poco solubile nell' acqua; ma l' alcool, anche debole, e l' etere lo sciolgono. La sua soluzione acquosa a poco a poco si trasforma in alcool e in acido citrico. Il calore favorisce questa scomposizione. Gli alcali lo scompongono in alcool e in acido citrico che si combina coll' alcali. In sulle prime l' ammoniaca e le acque di calce e di barite non vi agiscono affatto. Il cloro non vi esercita la minima azione, anche a 110°, sotto l' influenza della luce solare e con un contatto di varie ore. Il bromo vi si scioglie e può di nuovo separarsene con la distillazione; il residuo però è acido. Scioglie anche il iodo, ma combinandovisi, e non se ne può più isolare nè con la distillazione, nè coll' acqua, coll' alcool, coll' etere. L' acido nitrico freddo estrae il citrato etilico e rimane il iodo. Gli acidi solforico, nitrico ed idroclorico sciolgono il citrato etilico e l' acqua lo precipita di nuovo senza alterazione. È scomposto col concorso del calore. A 70° la soluzione nell' acido solforico, che è rossa, incomincia a sviluppare alcool ed ossido d' etilo, in seguito di che rimane una massa viscosa, trasparente, rossa, solubile nell' acqua. Con prolungata ebollizione, l' acido nitrico produce dell' acido ossalico e, saturando coll' ammoniaca il liquore che è appena gialliccio, questo diventa rosso. L' acido idroclorico bollente sviluppa del clorurro d' etilo ed un poco di alcool. Il residuo non contiene più vestigio di etere citrico. Il potassio ne svolge un gas, ma sol per un istante, e dopo non vi ha più azione. L' etere citrico si è trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	51,05	8	51,00
Idrogeno.	7,29	14	7'29
Ossigeno	41,56	5	41,71

Contiene:

1 atomo d' ossido d' etilo	$= 4\ C + 10\ H + O$
1 atomo d' acido critico	$= 4\ C + 4\ H + 4\ O$
1 atomo di citrato etilico	$= 8\ C + 14\ H + 5\ O$

Il suo atomo pesa 1198,853 ed è composto di 39,05 d' ossido d' etilo e di 60,95 d' acido citrico. È stato impossibile di produrre coll' ossido d' etilo e l' acido citrico delle combinazioni corrispondenti ad altre capacità di saturazione di quest' acido, per esempio a $C^6 H^5 O^6$.

Piro-citrato etilico, $\frac{4}{10}\dot{A}e\ \frac{4}{5}\ p\ \ddot{C}$. Scoverto da Malaguti è stato finora poco esaminato. Ottiensi stillando una mescolanza di alcool, d' acido idroclorico e d' acido pirocitrico, fino a che passa una parte dell' alcool, e ripetendo 5 volte la coobazione. Il residuo nella storta contiene l' etere, che se ne precipita coll' acqua, si lava a varie riprese

coll' acqua, per privarlo dell' acido libero, e si dissecca nel vòto su l' acido solforico. Forma un liquido oleaceo, senza colore, più pesante dell' acqua, di odor d' acoro verace, di sapor penetrante ed amaro e d' un peso specifico di 1,040 a 18,5 Bolle a 225° sotto una pressione di 0^{m} 758, ma questo punto di ebollizione non tarda ad elevarsi. Non è solubile nell' ammoniaca, nè negli acidi, tranne l' acido solforico, che lo scompone a caldo. Il cloro non vi ha azione. L' acqua e gli alcali a poco a poco lo scompongono in alcool ed acido piro-citrico. Malaguti vi ha trovato:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	58,44	9	58,63
Idrogeno	7,66	14	7,43
Ossigeno	33,90	4	34,04

Gli atomi vi son distribuiti:

1 atomo di ossido d' etilo	= 4 C + 10 H + O
1 atomo d' acido pirocitrico	= 5 C + 4 H + 3 O
1 atomo di pirocitrato etilico	= 9 C + 14 H + 4 O

L' atomo pesa 1173, 290.

Malato etilico. È stato scoverto da Thenard. Ottiensi allo stesso modo del citrato etilico al quale rassomiglia per le sue proprietà. Non è stato maggiormente esaminato.

Formato d' ossido d' etilo: $\frac{4}{10}\dot{A}e \,\dot{:}\, \ddot{F}$, *etere formico.* Quest' etere è stato scoverto nel 1777 da Giovanni Afzelius (1) ad Upsal. Posteriormente Bucholz e Gehlen ne hanno descrittte le proprietà. Bucholz preparava l' etere formico facendo digerire per alquanti giorni una mescolanza di parti uguali di alcool e di acido formico concentrato, distillando la metà del liquido e lavando l' etere ottenuto coll' acqua, per separarne l' alcool. Gehlen distillava fino a secchezza una mescolanza di parti uguali d' alcool anidro e di acido formico concentrato. Distillava una seconda volta il prodotto così ottenuto fino a metà, e separava l' etere dall' alcool con allungata soluzione di potassa, poi lo privava dell' acqua col cloruro calcico. — È probabilissimo che una aggiunta di acido solforico favorirebbe la formazione dell' etere formico, e ne renderebbe maggiore il prodotto, come avviene nella preparazione dell' etere acetico.

L' etere formico è senza colore, ha odor forte analogo a quello di nocciuoli di pesche, ed un sapor in sulle prime somigliante al suo odore e poi si approssima a quello delle formiche. Secondo Gehlen la sua densità è di 6,9157 a 18°. Secondo Dobereiner bolle a 56°, sotto la pressione di 27, 7 pollici di Parigi. Brucia con fiamma azzurra, la punta e gli orli della quale son d' un giallo chiaro. Una parte d' etere formico si scioglie in 9 parti di acqua a 18°, dopo qual-

(1) Gli scittori stranieri lo chiamano ordinariamente *Arvidson.*

che tempo questa dissoluzione trovasi trasformata in mescolanza d'alcool e d'acido formico diluito. L'etere formico sciogliesi in tutte le proporzioni nell'alcool; e l'acqua lo separa da questa dissoluzione.

Il formiato etilico non è stato analizzato; ma Liebig ha determinato il peso specifico del suo vapore, e l'ha trovato $= 2,573$, ciò che permette di calcolarne con certezza la composizione. Di fatto,

1 volume d'ossido d'etilo pesa	$= 2,5809$
1 volume d'acido formico (1) pesa	$= 2,5655$
2 volumi di formato etilico pesano	$= 5,1464$

Per conseguenza 1 volume pesa 2,5732. Dietro ciò contiene gli atomi semplici seguenti:

1 atomo d'ossido d'etilo	$= 4\,C + 10\,H + O$
1 atomo d'acido formico	$= 2\,C + 2\,H + 3\,O$
1 atomo di formato d'ossido d'etilo	$= 6\,C + 12\,H + 4\,O$

Sopra 100 parti contiene:

	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	6	49,130
Idrogeno.	12	8,021
Ossigeno.	4	42,847

Contiene 50,15 per 100 d'ossido d'etilo, e 49,85 d'acido formico. Il suo atomo pesa 933, 506. Non si conoscono combinazioni corrispondenti all'acetale, nè sali doppî di formato etilico.

Benzoato etilico $\frac{4}{10}\dot{A}e\ \frac{14}{10}\ddot{B}z$, *etere benzoico*. Quest'etere è stato scoverto da Scheele, che l'ottenne mescolando 4 parti di alcool di 0,83 con 2 parti di acido benzoico e 1 parte di acido idroclorico concentrato, e distillando il tutto da ottener $\frac{2}{3}$ di distillato nel recipiente. Il liquido distillato è mescolanza di alcool e d'acido idroclorico, da cui coll'acqua può separarsi una piccola quantità di etere. La maggior parte di questo rimane al fondo della storta. Se si cola varie volte il liquido distillato, quasi tutto l'acido benzoico adoperato può esser trasformato in etere. Si separa per decantazione il liquido acido dall'etere contenuto nella storta; si lava l'etere con un poco di acqua e si fa bollire coll'ossido piombico, fino a che il liquido fa salire il termometro che vi si è introdotto a 200°, termine d'ebollizione dell'etere puro. Si fa allora raffreddare e si decanta. Ottiensi anche unendo del cloruro di benzoile coll'alcool anidro, nella proporzione di 2 atomi di quest'ultimo sopra 1 atomo del primo. La mescolanza si riscalda, l'alcool si scompone, il benzoile passa ad acido benzoico ed il cloro si combina coll'idrogeno per formare acido idro-

(1) Esporrò in prosieguo de' dati positivissimi sul peso specifico del vapore dell'acido formico anidro.

clorico, mentre l'ossido d'etilo che si produce si unisce alla acido benzoico: son questi i soli prodotti che formansi in questa operazione. Adoperando un leggiero eccesso di olcool, i prodotti vi rimangon disciolti. L'acquo precipita allora il benzoato etilico, che, in tutti i casi esige di esser lavato nell'acqua per privarlo dell'acido idroclorico.

L'etere benzoico è senzo colore e quasi così poco fluido come gli olii. Ha odor debole e sapor piccante. A 10°, 5 la sua densità è di 1,0539. Allorchè si riscalda distillo senzo scomporsi. Dopo di essere stato acceso brucia con fiamma lucente e fuligginosa. È insolubile nell'ocqua fredda; mo si scioglie in piccola quantità nell'acqua calda, ed in tutte le proporzioni nell'alcool, donde è precipitato dall'acqua. Scioglie l'acido benzoico; la soluzion saturata si rapprende al disotto di 21°. Tenuto a contatto della potassa caustica si scompone e cambiasi in ocido benzoico ed olcool. Non contiene veruno vestigio d'acido idroclorico.

Secondo Dumas e Boullay da una parte, Liebig e Woehler dall'altra, quest'etere è composto di:

	D. e B.	L. W.		
		Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Ossigeno	19,10	20,78	4	20,10
Idrogeno	7,87	6,69	20	6,90
Carbonio..	73,32	72,53	18	73,00

Questo risultamento corrisponde od un atomo di acido benzoico ed un atomo di etere, o a $O^3 C^{14} H^{10} + OC4 H^{10}$. Il suo atomo pesa 1900,67 ed è composto di 75,37 di acido benzoico e di 24,63 di etere. Allo stato di vopore é formato di:

1 volume di vapore d'ossido etilico. . . . . = 2,5809
1 volume di vapore di ocido benzoico (1) . . = 7,8975

2 vol. d'etere benzoico senza condensazione . = 10,4784

(1) Conformemente al metodo già esposto per taluni altri corpi, il peso specifico del vapore d'acido beozoico si calcola nel modo segueote:

14 volumi di vapor di carbooio . . . . = 11,7992
10 volomi di gas idrogeno. . . . . = 0,6880
3 volumi di gas ossigeoo. . . . . = 3,3078

Condensati io 2 volumi d'acido benzoico. . . . . . = 15,7950

Per conseguenza 1 volume pesa 7,8975. I 27 volumi semplici dell'acido beozoico si son condeosati in 2 volumi, e l'acido couticoe $1\frac{1}{2}$ volte il suo volume di gas ossigeoo, come gli acidi ossalico, acetico e formico, val dire che 2 volumi del radicale dell'acido son combinati coo 3 volumi di gas ossigeoo, ed i 3 volumi si son condeosati in 2 volumi. Dietro ciò si può presumere che la formola razionale dell'acido benzoico è $2\ C7\ H^5 + {}^3O$. Nell'acido benzoico idrato l'ossido d'etilo è sostituito da un volume di acqua ugoale al suo; giacchè

1 volume di vapor d'acqua. . . . . = 1,2402
1 volume d'acido benzoico . . . . = 7,8975

fanno 2 volumi d'acido benzoico idrato = 9,1377

Per conseguenza 1 volume dee pesare 5,2392. L' esperienza ha dato 5,407. La differenza è piccola, rispetto alla poca volatilità di questo corpo.

Succinato etilico, $\frac{4}{10}\dot{A}c\frac{4}{4}\dddot{S}u$. È stato scoverto da Felice d' Arcet. Otticnsi distillando insieme 10 parti d'acido succinico, 20 parti di alcool e 4 parti d' acido idroclorico concentrato, e rimettendo varie volte il liquido distillato nella storta. Rimane nella storta un liquido fortemente colorato in bruno, dal quale si precipita coll' acqua il succinato etilico. Dopo varie lavande coll' acqua fredda, si riscalda in una storta tubolata per potervi introdurre un termometro; il riscaldamento deesi continuare finchè il punto di bollimento non s'innalzi più. Si aggiunge quindi dell' ossido piombico, si cambia recipiente, e si separa l' etere con la distillazione. Forma allora un liquido chiaro, senza colore, d' odor somigliante a quello dell' etere benzoico e di sapor abbruciante e simultaneamente acidetto. È grasso al tatto, d' un peso specifico di 1,036 e bolle a 214°. Quest' etere, come gli altri, è scomposto dagli alcali, in alcool e in acido. Assorbe lentissimamente il gas cloro; ma alla luce solare tale assorbimento è rapidissimo; forma gas acido idroclorico ed una massa viscosa giallognola, mista a cristalli d' acido succinico. Questo corpo viscoso non è stato esaminato. Quel che se ne sa è che forma un composto cristallino coll' ammoniaca. Esponendo il succinato etilico al gas ammoniaco secco, non evvi reazione, ma agitandolo coll' ammoniaca caustica liquida a poco a poco si scioglie, e, dopo alcune ore, formasi un precipitato cristallino, che Felice d' Arcet presume essere analogo alla combinazione dell' ossalato etilico coll' ossamide. Secondo l'analisi di d' Arcet, il succinato etilico è composto nel modo seguente:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	55,70	8	55,66.
Idrogeno.	8,51	14	7,95
Ossigeno	35,79	4	36,39

Gli atomi son distribuiti:

1 atomo d'ossido d'etilo	$= 4\,C + 10\,H + O$
1 atomo d'acido succinico	$= 4\,C + 4\,H + 3\,O$
1 atomo di succinato etilico	$= 8\,C + 14\,H + 4\,O$

Il suo atomo pesa 1098,86 ed è formato di 42,603 d' ossido d' etilo e di 57,397 d' acido succinico. D' Arcet ha trovato il peso specifico del vapore = 6,22. Dietro ciò sembra esser composto di:

1 volume d' ossido d' etilo	= 2,5809
1 volume d' acido succinico (1)	= 3.4771
Condensati in 1 volume di succinato etilico	= 6,0580

La metà di questo numero è 4,5688. Mitscherich ha trovato il peso del vapore di acido benzoico = 4,27. Sebben la differenza sia alquanto grande, pure la difficoltà dell' esperienza basta a renderne ragione.

(1) Secondo lo stesso calcolo fatto per l' acido benzoico:

Kinato etilico. È stato scoverto da Henry e Plisson che l'hanno ottenuto in istato solido. Questo è quanto se ne conosce.

Stearato etilico, $2\left(\frac{4}{10}\dot{A}e\right)+\frac{70}{134}\ddot{\ddot{S}}t$. È stato scoverto da Lassaigne e si ottiene facendo bollire per 20 a 25 minuti una mesolanza di 1 parte di acido stearico, 4 parti di alcool di 90 per 100 e 4 parti d'acido solforico concentrato. L'etere che si produce s'innalza alla superficie del liquore, e si rapprende col raffreddamento. Si agita coll'acqua a 50 o 60°, che si cambia fino a che fa rosso il tornasole. Quest'etere è solido, somigliante alla cera bianca, ha debole odor d'etere, è insipido e perfettamente neutro. Si fonde a 27° e bolle a 165°. A questa temperatura per la maggior parte distilla senz'alterazione, e rimane un leggiero residuo di carbone. L'acqua, anche bollente, non vi ha azione. L'alcool lo scioglie; la soluzione saturata a caldo lo deposita in aghi sottili, di lucentezza setacea, ed in così grande abbondanza che talvolta il liquore si rapprende in massa col raffreddamento. Bollito con un alcali produce alcool ed uno stearato. È composto, come gli stearati, di 2 atomi di base e di un atomo di acido, e sopra 100 parti contiene, 22,28 d'ossido d'etilo e 77,72 d'acido stearico.

Questo sale è un sevo nel quale la glicerina è sostituita da un'altra base. È probabile che a modo dello stearato glicerico formi anche de' sali doppi con altri stearati.

Margarato etilico. È stato preparato allo stesso modo da Laurent, il quale per oltro s'è servito d'acido idroclorico come corpo catalizzante. È solido, cristallizza in lunghi aghi quadrilateri, di lucentezza iridescente, fusibili al colore della mano, può distillarsi senza alterazione e non è scomposto dagli alcali in soluzione acquosa.

L'oleato etilico ottiensi allo stesso modo. Forma un liquido senza colore, oleaceo, d'un peso specifico di 871 a 18° e che ha, come gli altri eteri formati dagli acidi grassi la proprietà di non essere scomposti dagli alcali sciolti in acqua. È composto di 2 atomi d'ossido d'etilo e di 1 d'acido oleico. Laurent se n'è servito come d'un olio non solidificabile, per ungerne i pezzi d'orologeria, ma sorebbe troppo fluido per quest'uso. Potrebbesi ovviare a tale inconveniente aggiungendovi piccola quantità di margarato etilico.

L'elaidato etilico si prepara allo stesso modo. È un liquido oleaceo, alquanto gialliccio, che perde il suo colore trattato col cloruro calcico e sottoposto a novella distillozione. Non ha odore, bolle a 370° e distila senza alterazione. Il suo peso specifico è di 0,868 a a 18°. È insolubile in acqua, esige per disciogliersi un volume di alcool uguale ad otto volte il suo, e si scioglie in tutte le proporzioni

4 volumi di vapor di carbonio	= 3,3712
4 volumi di gas idrogeno	= 0,2752
3 volumi di gas ossigeno	= 3,3078
2 volumi d'acido succinico	= 6,9542

La cui metà = 3,4771. Quest'acido contiene anche 1 $\frac{1}{2}$ volume di gas ossigeno, e probabilmente ha per formola $2\,C^2 H^2 + 3O$.

nell' etere. Arde a modo degli olii grassi. L' acido solforico concentrato lo scioglie, e gli alcali sciolti in acqua non lo scompongono. Laurent vi ha trovato :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	77,18	39	77,32
Idrogeno	12,36	76	12,29
Ossigeno	10,46	4	10,39

Analizzando l' acido elaidico, la cui composizione non era conosciuta, ha trovato per quest' acido la formola $C^{35}H^{66}O^{3}$. L' acido libero contiene 1 atomo di acqua, che qui trovasi sostituito da 1 atomo d' ossido d' etilo. Quindi l' elaidato è composto di :

1 at. d' ossido d' etilo	$= 4\,C + 10\,H + O$
1 at. d' acido elaidico	$= 35\,C + 66\,H + 3\,O$
1 at. d' elaidato etilico	$= 39\,C + 76\,H + 4\,O$

Analizzando l' acido elaidico egli ha trovato che il contenuto in idrogeno era troppo grande nella composicione che finora erasi calcolata dietro il risultamento di Chevreul.

Secondo l' analisi ch' egli ha fatto, l' acido oleico è composto di $C^{70}H^{132}O^{5} = 2\ C^{35}H^{66} + {}_{5}O$. Da ciò si scorge che l' acido oleico e l' acido elaidico contengono lo stesso radicale e che l' acido oleico è rispetto all' acido elaidico ciò che l' acido stearico è rispetto all' acido margarico, quel che l' acido iposolforico è risguardo all' acido solforico. Ciò spiega l' osservazione fatta da Laurent, che, bagnando l'oleato d' ossido d' etilo son una soluzione di nitrato di mercurio e facendo reagire questi due corpi per 24 ore, l' oleato si trasforma in elaidato d' ossido d'etilo. In questa esperienza 1 atomo d'oleato d' ossido d' etilo $= 2\ C^{4}H^{10}O + (2\ C^{35}H^{60} + 5O)$ assorbe 1 atomo d' ossigeno e si trasforma in 2 atomi di elaidato d' ossido d' etilo.

Enantato d' ossido d' etilo, $\overset{4}{\underset{10}{}}\ \dot{A}c\ \overset{14}{\underset{26}{}}\ \dot{O}c$. È stato scoverto da Liebig e Pelouze nel vino. Questo etere produce l' odore al quale può conoscersi se v' è stato vino in una boccia vòta. Una mescolanza di acqua e d'alcool non ha tale odore, ma una piccolissima quantità di quest' etere basta a comunicarglielo. Ottiensi unendo la feccia del vino con metà del suo volume di acqua e distillando la mescolanza. Quest' operazione in Francia si fa in grande, per utilizzare la feccia del vino. Con questo mezzo si ottiene uno spirito di 0,96 di densità che si ridistilla per portarlo a 0, 917. Allorchè verso la fine il liquido che passa ha una densità di 0,96, incomincia a volatilizzarsi un olio di cattivo odore che rende latticinoso il liquido contenuto nel recipiente; quest' olio, che allor si raccoglie, è l' enantato d' ossido d' etilo. Dall' esperienze fatte in grande da Deschamps ottiensi una parte di quest' etere ridistillando 10000 parti di spirito crudo di 0,96. Dietro ciò si è calcolato che il vino ne contiene più d' $\frac{1}{10000}$. L' etere separato contiene ordinariamente dell' acido enantico libero e dell' enantato

ramcico che gli comunica un color verde. Si priva di quest' ultimo sale agitandolo con soluzione di carbonato di soda con la quale forma un liquor latticinoso che riman torbido fino a che non si riscalda; l' etere allora va alla superficie e si può decantare. Si priva quindi dell' acqua e dell'alcool versandolo sul cloruro di calcio in grossi pezzi da oltrepassare il liquore. L' etere che in seguito si decanta è puro.

Forma un liquido senza colore, fluido, che ha un odor di vino sommamente forte, ed un sapor acre disaggradevole. Il suo peso specifico è di 0,862; bolle tra 225° e 230°. Si può distillare senza che si alteri. Il suo vapore ha una densità di 10,508. Distillato coll'acqua, distillano sei grammi di etere con ciascuna libbra di acqua. È insolubile nell' acqua; ma solubile nell' etere e nell' alcool. I carbonati alcalini non vi hanno azione; ma gli alcali caustici lo scompongono in alcool e in acido enantico. L' ammoniaca fa eccezione, avvegnachè non vi spiega azione nè allo stato liquido, nè allo stato gassoso. I chimici citati han coll' analisi ottenuto i risultamenti seguenti:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	72,50	18	72,39
Idrogeno	11,86	36	11,82
Ossigeno	15,64	3	15,79

Gli atomi vi son distribuiti nel modo qui appresso:

1 atomo d' ossido d' etilo . .	$= 4\,C + 10\,H + O$
1 atomo d' acido enantico	$= 14\,C + 26\,H + 2\,O$
1 at. d' enantato d' ossido d' etilo	$= 18\,C + 36\,H + 3\,O$

Il suo atomo pesa 1900,50, e contiene 24,63 per 100 d' ossido d' etilo e 75,37 per 100 d' acido enantico. Il suo vapore è composto di:

1 volume di gas ossido d' etilo	= 2,5809
1 volume di gas acido enantico (1)	= 7,8956
Condensati in 1 vol. d' enantato d' ossido d' etilo	= 10,4765

Questo corpo è degno di nota pel gran numero di volumi semplici (57) che vi son condensati in 1 volume.

Mucato d' ossido d' etilo, $\overset{4}{\underset{10}{}}\dot{A}e\ \overset{6}{\underset{6}{}}Mu$, *etere mucico*. È stato sco-

(1) Il calcolo dell' acido enantico in vapore è:

14 volumi di vapor di carbonio	= 11,7992
26 volumi di gas idrogeno	= 1,7888
2 volumi di gas ossigeno	= 2,2032
2 volumi d' acido enantico	= 15,7912

Dietro ciò 1 vol. pesa 7,8956. Quest'acido contiene per conseguenza 1 vol. di gas ossigeno e probabilmente 1 vol. di radicale combinato da 2 ad 1. Perciò si è dedotta la conseguenza riferita nella descrizione dell' acido che cioè contiene 2 atomi di radicale e 2 atomi d' ossigeno.

verto e descritto da Malaguti. Si unisce 1 parte d'acido mucico con 4 parti d'acido solforico e si riscalda dolcemente. L'acido mucico si scioglie e comunica al liquore un color rosso che passa insensibilmente ad un bel rosso carminio, ed alla fine al nero. A questo punto si toglie la mescolanza dal bagno di sabbia, si chiude il vaso, si fa raffreddare e si unisce con 4 parti di alcool di 0,814, senza diminuire con mezzi artifiziali il calore che si produce dalla mescolanza. Dopo 24 ore si trova il tutto rappreso in ammasso di piccoli cristalli d'un bianco sudicio. Si lavano con un poco d'alcool e si fan sgocciolare sopra un filtro. Per purificare i cristalli ottenuti, si sciolgono fino a saturazione nell'alcool bollente, dal quale col raffreddamento si separano in maggiore stato di purezza. Si ripete varie volte quest'operazione. I cristalli son mucato d'ossido d'etilo. Han la forma di prismi a quattro faccie troncati obbliquamente alle estremità. Son senza colore e trasparenti, non hanno odore, in sulle prime non han sapore ma in seguito si manifestano amari; il loro peso specifico è di 1,17° a 20°, si fondono a 158°; la massa liquida si consolida a 135° ripigliando una tessitura cristallina; non senza però aver sofferta qualche alterazione. A 170° si scompongono, producendo dell'alcool, dell'acqua, dell'acido carbonico, dell'acido piromucico, dell'acido acetico, de' gas infiammabili, e rimanendo nella storta un residuo di carbone. Quest'etere cristallizzato è leggermente solubile nell'acqua fredda, molto più solubile nell'acqua bollente, dalla quale cristallizza col raffreddamento in prismi quadrilateri a basi rombe. Il peso specifico di questi cristalli è di 1,32 a 20°. 100 parti di acqua ne sciolgono 2,27 parti a 15°. Si fondono a 158°, ma non si solidificano se non a 122°. Pel rimanente si comportano in modo intieramente simile a quelli formatisi nell'alcool. Malaguti sembra considerarli identici a questi ultimi. Ma lo stesso chimico avendo trovato che l'acido mucico ha due modificazioni isomeriche, una delle quali si produce con la dissoluzione nell'alcool, non è impossibile che i cristalli formati nell'alcool contengono questa modificazione dell'acido in combinazione dell'ossido d'etilo, e che i cristalli formati nell'acqua bollente contengono l'acido mucico ordinario. La differenza di 1,17 ad 1,32 nel peso specifico è troppo grande per poterla altrimenti spiegare, se non con una differenza essenziale nel modo di essere. 1000 parti di alcool di 0,814, alla temperatura di 15° non disciolgono più di 6,4 parti di quest'etere. Ma è solubilissimo nell'alcool bollente. L'etere non lo scioglie. La sua soluzione acquosa è scomposta dalle basi idrate; producesi alcool e mucati. Il gas ammoniaco secco non vi ha azione ad un calore inferiore a 170°; a questa temperatura ottiensi alcool, carbonato d'ammoniaca, ed un olio giallo volatile, aromatico, ma non gas. Il gas cloro fatto passare per l'etere fuso non sembra esserne assorbito; intanto l'etere che ha sofferta la sua azione si solidifica poi in massa chiara, solubilissima in alcool, ma che pel rimanente non è stata esaminata. Malaguti ha trovato per la composizione del mucato d'ossido d'etilo:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	45,61	10	45,61
Idrogeno	6,78	18	6,69
Ossigeno	47,61	8	47,70

Questi atomi son distribuiti come segue :

1 atomo d' acido mucico anidro	$= 6C + 8H + 7O$
1 atomo d' ossido d' etilo	$= 4C + 10H + O$
1 atomo di mucato d' ossido d' etilo	$= 10C + 18H + 8O$

Piromucato d' ossido d' etilo, $\frac{4}{10}$ Ac $\frac{10}{6}$ $\ddot{\text{M}}$u. È stato scoverto da Malaguti. Ottiensi nel modo seguente : si distilla una mescolanza di 10 parti d' acido piromucico, 20 parti di alcool di 0,814, e 5 parti d'acido muriatico concentrato, fino a che se ne sia ottenuta la metà; quindi si cooba e si ridistilla, ciò che bisogna ripeter 4 o 5 volte; atteso che l'etere si forma con lentezza. L'ultima volta si continua la distillazione fino a che il liquido sembri colorito. Allora si unisce il prodotto della distillazione coll'acqua; con questo mezzo si separa un corpo oleaceo che, dopo alcuni minuti, si rapprende in foglie di 4, 6 ad 8 lati. Si lavan queste sur un filtro con acqua fredda, si fan seccare e si ridistillano sole, fino a che lasciano un residuo. In ciascheduna di queste distillazioni fa mestieri, prima che l'etere incomincia a bollire, togliere dal collo della storta il prodotto acquoso che vi si deposita. Intanto non è necessario di ripetere tanto spesso la distillazione se non vuolsi ottenere un prodotto d' una purezza assoluta. Le proprietà di quest' etere sono : forma foglie senza colore, trasparenti di 4 a 6 lati, che indicano un prisma a base romba; è grasso al tatto, ha odor misto di benzoato d' ossido di metile e di naftalina; su la lingua produce prima una sensazione di freddo, ma poi un sapor piccante ed amaro, con infine d' una mescolanza di anacio e di canfora. Il suo peso specifico è di 1,297 a 20°. Si fonde a 34, bolle tra 208° e 210° sotto una pressione di $0^{m},756$, e distilla senza rimaner residuo. Il peso specifico del suo vapore è di 4,859. È poco solubile in acqua, ma si scioglie in ogni proporzione nell' alcool e nell'etere. Si può infiammare con una candela accesa. Conservato per lungo tempo, incomincia a colorirsi, e poi rimane un residuo se si distilla. Il gas ammoniaco non vi ha azione. Gl' idrati delle basi forti ne separano dell' alcool coll'ebollizione. A freddo l' acido solforico lo scioglie senza alterazione, ed a caldo lo scompone. L' acido nitrico lo rende liquidissimo, poi lo scioglie con iscomposizione. L'acido muriatico lo scioglie, ma quando l'acido è concentrato scompone l'etere a caldo. La sua composizione è :

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	60,26	14	60,45
Idrogeno.	5,86	16	5,64
Ossigeno.	33,88	6	33,91

Gli atomi vi son distribuiti come siegue :

1 atomo d'acido piromucico	= 10 C + 6 H + 5 O
1 atomo d' ossido d' etilo	= 4 C + 10 H + O
1 atomo di piromucato d' ossido d'etilo	= 14 C + 16 H + 6 O

Il suo atomo pesa 1769,95, ed è composto di 35,96 di ossido d' etilo e di 64,04 d' acido piromucico. Il suo vapore è composto di:

1 volume d' ossido d' etilo	= 2,5809
1 volume d'acido piromucico (1)	= 7,1759
2 volumi di piromucato d' ossido d' etilo	= 9,7568

Da ciò segue che un volume pesa 4,8784.

Malaguti ha descritto col nome di *etere cloro-piromucico* un corpo eterizzato che ottiensi esponendo de' cristalli secchi di etere piromucico ad una corrente di gas cloro secco, fino a che la massa non si riscalda più, ciò che indica che non si assorbe più cloro. La massa con ciò si trasforma in un liquido giallo, sciropposo, che contiene cloro in eccesso, dal quale si priva con una corrente di aria disseccata sul cloruro calcico o sull' acido solforico concentrato. In questa operazione, non si sviluppa acido idroclorico, se si è evitato ogni intervento di acqua; ed il peso dell' etere si duplica.

Le proprietà di questo corpo sono: è liquido senza colore, perfettamente trasparente, di consistenza sciropposa, di odor forte particolare, di sapor prima debole, poi fortemente amaro che perdura lunga pezza. Il suo peso specifico è di 1,496 a 19°,5. È perfettamente neutro, non volatile, somministra acido mucico alla distillazione secca, s' inspessisce e deposita del carbone. Assorbe l' umidore dell' aria e diventa latticinoso; nel vòto sull' acido solforico riprende la trasparenza sua; svolgendo una piccola quantità di gas acido muriatico. Bisogna perciò guarentirlo dal contatto dell' aria umida. Forma coll' acqua una mescolanza latticinosa e si altera. L' alcool e l' etere lo sciolgono senza alterazione. Bagnato con soluzion calda e concentrata di potassa caustica, produce una massa coagulata bianca. Se poi si mescola coll' acqua e si fa bollire, la massa coagulata sparisce e producesi un copioso sviluppo di alcool, ciò che indica che l' ossido d' etilo, non è stato scomposto dal cloro. Il liquore è rosso e contiene cloruro di potassio, ma verun vestigio di piromucato potassico, donde segue che quest' acido è stato scomposto. Allorchè si scioglie quest' etere nell' alcool anidro, al quale siasi fatto assorbire del gas ammoniaco secco, la soluzione si esegue con emanazioni di calore; in seguito di che la soluzione alcoolica contiene un poco

(1) Il peso specifico del vapor di quest' acido risulta dal calcolo seguente :

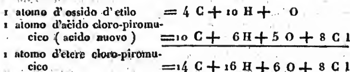
10 vol. di vapor di carbonio	= 8,4280
6 vol. di gas idrogeno	= 0,4128
5 vol. di gas ossigeno	= 5,5110
Condensati in 2 vol. di vapor d'acido piromucico	= 14,3518

Dal che segue che un vol. di quest' acido pesa 7,1759.

di cloruro di ammonio e di cianuro d'ammonio. Se ne precipita del carbone; ma non si sviluppano gas. Malaguti ha analizzato quest'etere e ne ha ottenuto i risultamenti seguenti:

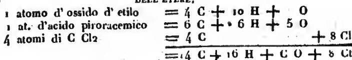
	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio . . .	30,11	14	30,22
Idrogeno . . .	2,77	16	2,81
Ossigeno . . .	17,29	6	16,97
Cloro	49,83	8	50,00

Il suo atomo pesa 2540,54. Secondo Malaguti gli atomi son distribuiti nel modo seguente:



1 atomo d'ossido d'etilo $= 4\,C + 10\,H + \;\;O$
1 atomo d'acido cloro-piromucico (acido nuovo) $= 10\,C + 6\,H + 5\,O + 8\,Cl$
1 atomo d'etere cloro-piromucico $= 14\,C + 16\,H + 6\,O + 8\,Cl$

Dietro l'esempio dato da Dumas e Laurent, Malaguti ammette la presenza di acidi che contengono un radicale composto di carbonio e d'idrogeno, combinato simultaneamente coll'ossigeno e col cloro. Intanto ordinariamente avviene che le combinazioni si spiegano in un modo più semplice e più consentaneo alle nostre esperienze, almeno pel caso in discorso. Malaguti ha fatto vedere che l'assorbimento del cloro duplica il peso dell'etere, e che il prodotto dee contenere 8 atomi di cloro; questi pesano 1970,6 o all'incirca altrettanto che un atomo di etere. Ne risulta chiaramente che non se n'è separato nulla dalla combinazione. Ma Malaguti non ha dimostrato che il corpo nuovo è realmente una combinazione chimica; giacchè questo corpo può essere una soluzione d'un corpo novellamente formato in un altro corpo, che si possa isolare con mezzi convenienti. L'azione che vi esercitano l'acqua e la soluzion concentrata di potassa sembrano appoggiar questa conghiettura. Malaguti non ha esaminato quel che ne separano questi reagenti. Si scorge che la lisciva di potassa ha separato un etere, perchè si svolge alcool, mentre che il prodotto si scioglie con l'ebollizione nella potassa. Tale etere avrebbe meritato un più diligente esame. — Da quanto precede risulta che l'azione del cloro non si esercita sull'ossido d'etilo, ma sull'acido piromucico, che sparisce. L'influenza dell'ammoniaca su la soluzione dell'etere nell'alcool anidro indica la presenza d'un cloruro di carbonio il quale scomponendosi per produrre il cloruro d'ammonio, produce del cianogeno e del carbone, per quanto sembra, combinato coll'azoto dell'ammoniaca, che ha somministrato l'idrogeno necessario alla formazione del cianuro d'ammonio. Allora è chiaro che questo cloruro di carbonio risulta di 4 atomi $C\,Cl_2$. L'acido rimane allora 6C, 6H, e 5O, che constituiscono l'acido piro-racemico, e la combinazione può essere considerata come formata di:



1 atomo d' ossido d' etilo	= 4 C + 10 H + O
1 at. d'acido piroracemico	= 6 C + 6 H + 5 O
4 atomi di C Cl_2	= 4 C + 8 Cl
	= 14 C + 16 H + 6 O + 8 Cl

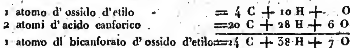
Se dunque questo corpo vuolsi ritenere come una combinazione e non come semplice mescolanza di etere e di cloruro di carbonio liquido ed eterizzato; deesi considerare come un *piroracemato* di clorocarbonato d' ossido d' etilo, $\overset{4}{\underset{10}{}}\dot{A}e\ \overset{6}{\underset{6}{}}p\ddot{U} + 4\ C\ Cl_2$, a somiglianza delle combinazioni dell' ossido di carbonio delle quali abbiam fatto cenno trattando dell' ossalato e del carbonato d' ossido d' etile.

Canforato d' ossido d' etilo. Malaguti ha scoverto due combinazioni dell' ossido d' etilo coll' acido canforico, una delle quali è neutra, e l' altra una combinazione del sale neutro coll' acido canforico acquoso. Ciò ch' egli dice su questa combinazione riducesi al seguente.

Bicanforato d' ossido d' etilo, $\overset{4}{\underset{10}{}}\dot{A}e\ \overset{10}{\underset{14}{}}\ddot{C}a + \dot{H}^2\ \overset{10}{\underset{14}{}}Ca$. Ottiensi distillando una mescolanza di 2 parti d' acido canforico cristallizzato, 4 parti d' alcool anidro e 1 parte d' acido solforico concentrato, fino ad ottenerne la metà, coobando e ridistillando, unendo allora il residuo nella storta coll' acqua, per precipitare la novella combinazione, che all' istante si raccoglie in liquido sciropposo, e che si lava a varie riprese coll' acqua. Ottiensi in istato perfettamente identico coll' acido canforico anidro. A 15° ha la consistenza d' uno sciroppo bruno, è senza colore, trasparente, di odor paticolare e d' un sapor debolmente acido. Il suo peso specifico è di 1,095 a 20°,5. È insolubile nell' acqua, ma solubilissimo nell' alcool e nell' etere. A 196° incomincia a bollire, ma allora il punto di ebollizione si avanza, finchè avviene una scomposizione. Svolgesi prima acqua, e poi la combinazione neutra mista all' acido canforico anidro. Arrossisce debolmente la carta di tornasole. Gli alcali lo sciolgono, e gli acidi lo precipitano di nuovo. Allorchè si fa bollire la soluzione esattamente saturata, svolgesi del canforato neutro d' ossido d' etilo coi vapori, mentre formasi del canforato alcalino nel liquore. Un' ebollizione lungamente continuata coll' acqua gli fa soffrire lo stesso cambiamento. Si è trovato composto nel modo seguente:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	66,00	24	66,18
Idrogeno.	8,62	38	8,55
Ossigeno	25,38	7	25,27

I principi son riuniti come segue:



1 atomo d' ossido d' etilo	= 4 C + 10 H + O
2 atomi d' acido canforico	= 20 C + 28 H + 6 O
1 atomo di bicanforato d' ossido d' etilo	= 24 C + 38 H + 7 O

L' atomo pesa 2771, 59. L' atomo della combinazione idrata pesa

2883,25. Allorchè, in quest' ultima l' acqua è sostituita da basi salificabili, produconsi de' sali doppii, che ottengonsi più facilmente allo stato neutro, trattando il bicanforato d' ossido d' etilo con quantità degli idrati alcalini minori di quelle che sarebbero necessarie per la saturazione, le parti eccedenti del bicanforato non disciogliendosi. Questi sali sono stati poco esaminati. Si riconoscono da che gli acidi ne precipitano il bicanforato d' ossido d' etilo in forma di massa sciropposa. La potassa, la soda, l' ammoniaca, la barite, la strontiana, la calce, la magnesia ed il protossido di manganese forma de' sali solubili e nell' acqua e nell' alcool; l' allumina, gli ossidi di ferro, l' ossido di piombo, il deutossido di rame, l' ossido d' argento e l' ossido di zinco, producono sali insolubili o poco solubili. Secondo Malaguti, il sale rameico che si precipita da una soluzione di solfato rameico col sale ammoniaco, è composto di 2 ($\dot{A}e\,\dddot{C}a + \dot{C}u\,\dddot{C}a + 3\,\dot{H}^2$) $+ \dot{C}u\,\dot{H}^2$, e rassomiglia per questa ragione ai sali basici che la potassa e l' ammoniaca separano dal solfato rameico, quando non si precipita compiutamente il rame. Può anche essere che un simile sale vi si trovi precisamente in istato di mescolanza. Il sale argentico si precipita in grumi gelatinosi, come l' allumina, non contiene acqua combinata, nè si scompone a 100°, a più avanzata temperatura si fonde; poi si carbonizza emanando odore aggradevolissimo. È perfettamente neutro ed ha servito all' analisi della combinazione coll' ossido rameico.

Canforato neutro d' ossido d' etilo, $\overset{4}{\underset{10}{}}\dot{A}e\,\overset{10}{\underset{14}{}}\dddot{C}a$. Ottiensi con la distillazione del sale precedente. Svolgesi allora coll' acido canforico anidro, un poco di alcool e de' gas infiammabili, rimanendo un poco di carbone nella storta. La massa cristallina butiracea ch' è distillata si scioglie nella minor quantità possibile di alcool bollente; in seguito di che l'acido canforico anidro cristallizza in lunghi prismi col raffreddamento. Il liquido che rimane si precipita coll' acqua che separa la combinazione neutra ed un resto di acido anidro. Dopo la separazione di questo coll' ebollizione con piccola quantità di lisciva debole d' idrato potassico, la parte non disciolta si lava, si dissecca, si ridistilla, si lava di nuovo e si dissecca nel vòto. Forma un liquido oleaceo, denso, di color giallognolo, ch' emana odore intollerabile allorchè se ne accresce la superficie, bagnandone una carta. Ha sapore amaro, un peso specifico di 1,029: bolle tra 285° e 287°, ed allora distilla soffrendo una parziale scomposizione; arde con fiamma fuligginosa, lucente, senza lasciar residuo; è insolubile in acqua, ma solubilissimo in alcool ed in etere, e si scompone, ma con somma difficoltà, in alcool ed in acido canforico, quando si fa bollire coll' idrato di potassa. Si combina col iodo. Il bromo vi si mischia soltanto e se ne può separar intieramente con la distillazione. Il cloro lo trasforma, con isviluppo d' acido idroclorico e d' acido acetico in un corpo neutro, viscoso e non volatile. Il gas ammoniaco non vi ha azione. A freddo l' acido solforico lo scioglie senza alterazione, a caldo lo scompone. Gli acidi nitrico ed idroclorico non vi hanno azione anche a caldo.

Si è trovato composto di:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	65,88	14	66,06
Idrogeno	9,43	24	9,24
Ossigeno	24,79	4	24,70

Gli elementi son disposti nel modo seguente :

1 atomo d' ossido d' etilo	$= 4\ C + 10\ H + O$
1 atomo d' acido canforico	$= 10\ C + 14\ H + 3\ O$
1 at. di canforato d' ossido d' etilo	$= 14\ C + 24\ H + 4\ O$

Il suo atomo pesa 1619,89 ed è composto di 28,9 per 100 d' ossido d' etilo e di 71,1 d' acido canforico.

Soverato d' ossido d' etilo, Äe $\overset{8}{\underset{12}{\dot{S}}}$u. È stato scoverto da Laurent. Ottiensi facendo bollire 2 parti d' acido soverico, 1 parte di acido solforico e 4 parti di alcool, in un vaso distillatorio. L' etere che si produce rimane nella storta; per privarlo dell' alcool e dell' acido solforico, si lava prima coll' acqua, poi con lisciva debole di potassa, quindi di nuovo coll' acqua, finalmente si versa sul cloruro di calcio per eliminarne l' acqua, se ne decanta e si distilla. È senza colore, fluidissimo, di odor debole particolare; e di sapor somigliante a quello delle mandorle delle noci divenute rancide. Il suo peso specifico a 18° è di 1,003; bolle e 260, temperatura alla quale distilla senza alterazione. È insolubile in acqua, ma si scioglie in ogni proporzione nell' alcool e nell' etere. Gli acidi solforico e nitrico concentrati ne scompongono l' ossido d' etilo, ma non già l' acido soverico, che se ne può allora separare. Somigliante in questo agli eteri prodotti da acidi grassi. Soffre senza scomposizione l' azione della soluzione acquosa d' idrato di potassa; ma la potassa sciolta nell'alcool lo scompone, combinandosi all' acido soverico e formando soverato potassico. I risultamenti dell' analisi coll'apparato di combustione convengono perfettamente con la formola di sopra riferita.

A freddo il cloro non l' altera; a caldo svolgesi acido idroclorico, attteso che si forma col cloro una novella combinazione contenente 49,3 per 100 di carbonio, e 6,96 per 100 d' idrogeno, ma le cui quantità relative d'ossigeno e di cloro non sono state determinate.

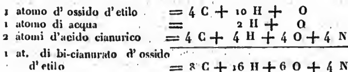
Cianurato d' ossido d' etilo. È stato scoverto da Woeler e Liebig. Ottiensi distillando l' acido cianurico anidro e ricevendo il corpo che stilla, nell' alcool assoluto. Il prodotto della distillazione è acido cianico acquoso. Col contatto dell' alcool svolgesi molto calore, e si riproduce l' acido cianurico. Simultaneamente formasi dell' ossido d' etilo e dell' acqua che si appropriano ciascuno un atomo d' acido cianurico. Questi composti si uniscon chimicamente e formano del bi-cianurato d' ossido d' etilo, il quale, a poco a poco, si deposita allo stato solido dal liquore nel recipiente. È chiaro che in questa operazione non formasi gas; tranne i corpi citati, non si forma se non un poco di urea, che è un prodotto della distillazione secca dell' acido cianurico, e la cui formazione non dipende dall' influenza dell' alcool. Dopo il raffreddamento del liquore, si decanta l' alcool che

tiene in soluzione un poco di urea e di cianurato d' ossido d' etilo, si lava l' etere con un poco di acqua e si fa disseccare. È allora in polvere bianca splendente. Allorchè questa si scioglie mercè l' ebollizione in una mescolanza di alcool e di etere, che si abbandona la soluzione al graduato raffreddamento ed all' evaporazione spontanea, ottiensi in prismi regolari, senza colore, trasparenti, leggermente iridescenti. Si può anche preparare il corpo in disamina conducendo i vapori somministrati dalla distillazione dell' acido cianurico nell' etere anidro, che scioglie l' acido cianico acquoso senza sviluppo di calore, senza alterazione di sorta, tranne che la soluzione eterea ha un forte odore di acido cianico. Ma quando si unisce la soluzione con $\frac{1}{8}$ del suo volume di alcool di 95 per 100, il nuovo etere a poco a poco si produce e tra 24 ore si deposita in cristalli regolari, della lunghezza di 1 a 2 linee che occupano l' interna superficie del vaso. Questi cristalli non hanno nè odor nè sapore. Possono considerarsi come insolubili nell' acqua fredda, ma l' acqua bollente li scioglie in quantità tanto grande, che poi il liquore si rappiglia col raffreddamento in una massa composta di aghi sottili e setacei. Questa soluzione non fa rossa la carta di tornasole. L' alcool e l' etere li sciolgono. Si fondon facilmente in un liquido senza colore e trasparente che si rapprende in massa cristallina col raffreddamento. Allorchè si riscaldano più fortemente in vasi aperti, una porzione se ne volatilizza in vapore senza odore, che cristallizzando nell' aria in aghi sommamente sottili forma de' fiocchi voluminosi, leggerissimi, che svolazzano nell' aria, e de' quali una porzione si forma alla superficie della massa fusa. Il vapor di quest' etere è infiammabile; arde con fiamma somigliante a quella del gas cianogeno. Nella distillazione secca, non se ne sublima se non piccola quantità; poco al di sopra del punto di ebollizione dell' acido solforico si scompongono in alcool, che distilla, ed in acido cianurico. Gli acidi solforico e nitrico lo sciolgono senza alterazione. Una lisciva concentrata di potassa caustistica lo scioglie; allorchè si sottopone questa soluzione alla distillazione, distilla dell' alcool, mentre rimane dal cianurato di potassa nel liquore.

L' analisi ha dato per quest' etere la composizione seguente:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	35,50	8	36,718
Idrogeno.	6,04	16	5,995
Azoto.	20,55	4	21,260
Ossigeno.	37,91	6	36,027

Gli atomi possono esser disposti come qui appresso:


1 atomo d' ossido d' etilo = 4 C + 10 H + O
1 atomo di acqua = 2 H + O
2 atomi d'acido cianurico = 4 C + 4 H + 4 O + 4 N

1 at. di bi-cianurato d' ossido d' etilo = 8 C + 16 H + 6 O + 4 N

Il suo atomo pesa 1665,413. Contiene 28,11 per 100 d' ossido d'etilo, 65,14 per 100 di acido cianurico e 6,75 per 100 di acqua. Secondo le sperienze di Liebig quest' acqua può esser sostituita da basi salificabili. Minime quantità di alcool che si aggiungono alla sua soluzione, questa esercita una reazione alcalina. L' ammoniaca liquida lo scioglie in maggior quantità dell' acqua pura; ma la porzione che cristallizza da una soluzione saturata a caldo è priva d' ammoniaca. Allorchè si unisce la sua soluzione nell' acqua bollente col sottossido di piombo o col nitrato d' argento, al quale siasi aggiunto un poco di ammoniaca, la porzione che ne cristallizza col raffreddamento non offre vestigia d' ossido d' argento. Dietro ciò sarebbe possibile che i principî constitutivi avessero una disposizione diversa da quella che abbiamo ammessa.

Solfocarbonato d' ossido d' etilo. Questa importante e singolare composizione è stata scoverta da Zeise. Non può isolarsi, nè si ottiene se non con le combinazioni del solfuro di carbonio e di acqua o delle basi salificabili ossidate. Per questo motivo Zeise la prese in su sulle prime per un acido particolare che indicò col nome di acido *xantico*, dalla parola ξανθός giallo, perchè produce una combinazione d' un bel giallo col protossido di rame. Nel principio la prese per un idracido, ma adottò poi un altro modo di vedere e la considerò come un ossiacido composto di solfo, di carbonio e d' idrogeno, fino a che da ultimo non ne determinò la composizione che abbiam di sopra riferito.

La maggior parte delle sperienze di Zeise sono state ripetute da Liebig. Pelouze e Couerbe hanno ottenuti i medesimi risultamenti. Questa ricerca apparteneva fuori dubbio alle quistioni più difficili che possono incontrarsi nel dominio della scienza.

Allorchè si scioglie 1 parte d' idrato di potassa fuso in 12 parti di alcool di 0,8 di densità, o nella metà altrettanto di alcool assoluto e poi si aggiunge poco a poco del solfuro di carbonio, fino a che il liquore cessa di reagire a modo degli alcali, vi si produce un sale doppio di solfocarbonato di potassa e di ossido d' etilo, ma non già di solfocarbonato di potassa, come dovrebbe aversi considerando il modo con cui il solfuro di carbonio si comporta con la potassa, quando si adopera l' acqua per dissolvente. Il sale doppio che si produce può essere scomposto da un acido forte, di maniera che la potassa si separa, e vi si sostituisce 1 atomo di acqua. Con questo mezzo ottiensi il sale seguente:

Bisolfocarbonato d' ossido d' etilo $_{10}^{1}$ $\dot{A}e\,CS^2 + \dot{H}^2\,CC^2$. Per prepararlo si fa raffreddare il liquore fino a 0°, ciò che determina la cristallizzazione del solfo-carbonato di potassa e di ossido d' etilo in aghi senza colore; si versa dell' acqua nell' acqua-madre per precipitare il solfuro di carbonio adoperato in eccesso, si decanta il liquore chiaro e si svapora con precauzione, prima all' aria, e poi nel vòto su l' acido solforico; con questo mezzo si ottiene una novella quantità di solfocarbonato di potassa e d' ossido d' etilo.

Per isolare il bi-solfocarbonato d' ossido d' etilo si mette il sale in un bicchiere cilindrico alto e stretto, e si versa sopra dell' acido solforico

o idroclorico, allungati precedentemente con 4 a 5 volumi di acqua. Dopo 2 o 3 minuti formasi un liquore latticinoso al quale si aggiungono da 4 a 5 volte il suo volume di acqua: quest'aggiunta di acqua deesi fare a poco a poco e senza agitare il liquore, affinchè il bi-solfocarbonato d'ossido d'etilo separatosi possa depositarsi e raccogliersi nel fondo del vaso. Ciò praticato si aggiungono 50 a 60 volumi di acqua per allungare e separare l'acido solforico o idroclorico in eccesso, e si lava a varie riprese il bi-solfocarbonato d'ossido d'etilo, coll'acqua fredda senza agitar molto il liquore; e badando di decantar l'acqua dopo ogni lavanda.

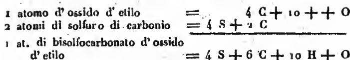
Il bi solfocarbonato d'ossido d'etilo è liquido di consistenza oleacca, senza colore, più pesante dell'acqua, di odor forte e particolare e di sapor prima acre ed acido, poi astringente ed amaro. Prima arrossisce e poi imbianchisce la carta di tornasole. È infiammabilissimo e la sua combustione è accompagnata da forte odore d'acido solforoso. Non soffre il calore. Tosto che giunge a 24° incomincia ad intorbidarsi, si riscalda, bolle, e se si opera in un vaso distillatorio, passa prima un poco di solfuro di carbonio puro, quindi una soluzione di solfuro di carbonio nell'alcool ed alla fine dell'alcool puro. Questa scomposizione avviene sia che vi sia l'acqua, o che siasi prima eliminata mercè del cloruro di calcio. Ma quando vi è dell'acqua, distilla prima del solfuro di carbonio senza mescolanza, e soltanto dopo, allorchè la temperatura è più avanzata, distilla dello spirito di vino. In questa operazione l'alcool formasi mercè dell'etere e dell'acqua combinati nel solfocarbonato d'ossido d'etilo.

Posto a contatto coll'aria, si scompone e si ricopre d'una crosta bianca, non trasparente. Lo stesso effetto producesi allorchè si conserva sotto l'acqua contenente dell'aria; in questo caso la scomposizione avviene lentamente, se il bisolfato d'ossido d'etilo è raccolto in massa, ma accade rapidamente se è diviso. Perciò non si ottiene procurando di precipitarlo dalla soluzione del solfocarbonato di potassa e d'ossido d'etilo. Del rimanente è insolubile nell'acqua. scaccia l'acido carbonico dalle sue combinazioni con gli alcali e le terre alcaline e si combina con le basi. Allorchè si mette a contatto col iodo, tenendolo sotto l'acqua, formasi dell'acido idroiodico e soffre esso stesso una scomposizione che non è stata ancora studiata, ma che non gli fa perdere nè l'aspetto oleaceo, nè la sua insolubilità nell'acqua. Allorchè si mette del iodo nella soluzione di un bi-solfocabonato di ossido d'etilo, precipitasi un corpo oleaceo somigliante a quello del quale abbiam fatto menzione.

Zeise l'ha analizzato con la combustione de'suoi sali doppi ed ha trovato la composizione seguente del corpo combinato con la base inorganica.

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Solfo.	56,411	4	56,440
Carbonio	31,930	6	32,169
Idrogeno.	4,508	10	4,857
Ossigeno.	7,151	1	7,014

Gli atomi son disposti nel modo seguente :



1 atomo d' ossido d' etilo	$= 4\ C + 10 + + O$
2 atomi di solfuro di carbonio	$= 4\ S + 2\ C$
1 at. di bisolfocarbonato d' ossido d' etilo	$= 4\ S + 6\ C + 10\ H + O$

Il suo atomo pesa in questo stato 1,425,612 , ed allo stato acquoso 1538,165. La combinazione acquosa contiene, sopra 100 parti , 30,44 d' ossido d' etilo, 7,31 di acqua e 62,25 di solfuro di carbonio.

Esso si produce allorchè si fa reagire una base forte qualunque sopra una soluzione di solfido carbonico nell' alcool. Finanche i carbonati alcalini contribuiscono alla sua formazione. Non si produce però in una soluzione di solfido carbonico nell' etere, quando si mette a contatto coll' idrato di potassa. L' etere dee trovarsi allo stato nascente per entrare in questa composizione.

Il bisolfocarbonato d' ossido d' etilo forma sali particolari , tra i quali quelli che contengono un alcali o una terra alcalina son solubili in acqua ed in alcool. La maggior parte però de' sali a base di ossidi metallici sono insolubili. I sali solubili hanno un sapor fresco e piccante con qualche sapore infine di solfo. Riscaldati all' aria questi sali s' infiammano e bruciano lanciando delle scintille. Alla distillazione secca si scompongono e somministrano de' prodotti volatili particolari , mentre rimane nella storta un solfuro metallico misto a carbone. I prodotti volatili sono : 1° un gas dotato di forte odore di aglio , ma che , secondo l' analisi , è una mescolanza di gas acido carbonico e di gas idrogeno solforato : 2° un olio particolare al quale Zeise dà il nome di *olio di xantogeno*. Quest' olio è giallognolo e chiaro , ha odor forte particolare , diverso da quelli dell' idrogeno solforato e del solfido carbonico , e che aderisce a tutto ciò che si mette a contatto dell' olio. Il suo sapore è dolcigno e piccante. È poco solubile nell' acqua , ma si scioglie facilmente nell' alcool anche acquosissimo. Quest' olio non reagisce nè come gli alcali , nè come gli acidi , e le soluzioni de' sali piombici e rameici non ne vengono colorite. È infiammabilissimo ed arde con fiamma torchina ed emanando odor d' acido solforoso; e tra i prodotti della combustione trovasi dell' acqua che può esser condensata. Quando si distilla il sale potassico , il residuo contiene diversi prodotti , secondo che l' operazione è stata spinta più o meno avanti. Sulle prime vi si trova una massa rossa , ch' è mescolanza di solfoidrato e di solfocarbonato potassici con persolfuro di potassio. Se si continua l' operazione , passa una nuova quantità d' olio e di gas ed ottiensi una massa nera e cristallina , ch' è solfoidrato potassico misto a carbone e persolfuro di potassio. Allorchè si avanza anche dippiù la temperatura , rimane alla fine un solfuro di potassio mescolato con carbone , pruveniente dal solfido carbonico scomposto.

Il *sale potassico* cristallizza in aghi lucidi , senza colore , che all' aria prendono una leggiera tinta gialla , per il che debbunsi solle-

citamente comprimere tra doppi di carta, per privarli dell'acqua-madre aderente, e seccarli poi nel vòto. Allorchè si svapora una soluzione di questo sale, prima sotto una campana di svaporazione sul cloruro calcico, e poi nel vòto su l'acido solforico, ottiensi il sale allo stato anidro; inseguito di che può esporsi ad una temperatura di 200°, senza fargli soffrire perdita. Questo sale non attrae l'umidore dell'aria, ma si scioglie nell'acqua con notevole facilità. È insolubile nell'etere e nell'olio di petrolio, ma si scioglie nell'alcool. All'aria la sua dissoluzione perde la sua neutralità, diventa alcalina, ed acquista un'apparenza latticinosa; ma, fuori il contatto dell'aria, non si altera per molto tempo, anche ad un calore di 60°. Allorchè si fa bollire una soluzione di questo sale in un vaso distillatorio, passa del solfido idrico, del solfido carbonico, dell'alcool e dell'acqua, e rimane una soluzione di carbonato, d'iposolfito, di solfocarbonato e di solfuro potassici. Al contrario una soluzione nell'alcool anidro può distillarsi fino a secchezza senza che si scomponga; ma 8 a 10 per 100 di acqua bastano per produrre all'istante una scomposizione parziale. Allorchè si unisce la soluzione acquosa coll'idrato potassico, e si distilla la mescolanza, il sale si scompone con isvolgimento di solfoidrato etilico.

Con una lunga esposizione all'aria il sale cristallizzato perde la sua trasparenza alla superficie, quindi si scioglie nell'alcool, rimanendo un residuo d'iposolfito.

Il *sale sodico* può ottenersi cristallizzato svaporando la sua dissoluzione nell'aria rarefatta sul cloruro calcico. Ottenuto con questo mezzo forma delle tavole romboidali, senza colore, trasparenti, o una massa analoga al ghiaccio e che basta ridisciogliere e svaporare nel modo esposto, per farle prendere una forma cristallina, regolare, ordinariamente in aghi.

Il *sale ammoniaco* $N_2 \cdot H_24\ CS_2 + \dot{A}e\ CS_2$, può ottenersi saturando il bisolfocarbonato d'ossido d'etilo col carbonato d'ammoniaca. Il miglior modo di prepararlo è di agire per doppia scomposizione sul sale baritico, o col sale ammoniaco (essendo i sali sciolti nell'alcool), o col solfato d'ammoniaca, qualore le soluzioni son fatte nell'acqua. È difficile di procurarsi il sale in istato secco; durante il disseccamento, una grandissima quantità se ne scompone. Si svapora la soluzione nel vòto su l'acido solforico, e si tratta il residuo coll'etere, per separarne i prodotti della scomposizione.

Se si fa assorbire dall'alcool il gas ammoniaco, ed alla soluzio-si aggiunge del solfido carbonico, ottiensi, invece di xantato ammonico, del solfocarbonato ammonico, che cristallizza il primo, del solfocianidrato ammonico, che cristallizza durante il raffreddamento del liquore.

Il *sale baritico*, $\dot{B}a\ CS_2 + \dot{A}e\ CS_2$, si ottiene agitando la barite anidra con una soluzione di ossido carbonico nell'alcool anidro. Il liquore svaporato sul cloruro calcico nell'aria rarefatta, rimane una massa viscosa, che posta nel vòto su l'acido solforico, si gonfia e disseccasi in un corpo perfettamente duro, che somministra una polvere bianca. Una piccola quantità d'acqua che si aggiunge alla massa viscosa la trasforma in un tessuto di cristalli. Una maggior quantità d'acqua la scioglie; svaporando la soluzione ottengonsi de'cristalli sen-

za colore, in laminette ben terminate o in piccola pelle. Questi cristalli contengono 2 atomi di acqua. La massa viscosa sembra contenere 1 atomo di acqua. Questo sale si scompone facilmente; la scomposizione non avviene solamente nel vòto, ma anche durante la conservazione in vaso chiuso. Allorchè si riscalda dolcemente la sua soluzione nell'acqua o nell'alcool, in breve tempo il sale soffre una compiuta scomposizione.

Il *sale calcico* non cristallizza, ma si dissecca in massa gommosa.

Il *sale zinchico* ottiensi per doppie scomposizioni. È poco solubile nell'acqua e si deposita in polvere bianca e cristallina; è più solubile nell'alcool che nell'acqua. Alla distillazione secca questo sale si fonde e si scompone, ed i prodotti della distillazione si sublimano quasi senza rimaner residuo.

Il *sale piombico* ottiensi scomponendo il sale potassico con lo zucchero di piombo, tutti e due sciolti nell'alcool. Esige alcuni istanti per depositarsi, una porzione cristallizza allora in aghi, ed un'altra in massa lanugginosa. I componenti di questo sale aderiscono con notevole affinità. L'acido solforico allungato vi ha azione insignificante; ma l'acido solforico concentrato dopo non molto tempo produce una separazione distinta di bisolfocarbonato d'ossido d'etilo. Il solfido idrico secco non lo scompone minimamente. Nell'acqua, trattato con corrente di gas solfido idrico, alla fin si annerisce, ma tal coloramento non è accompagnato da sensibile vestigio di acido. Per l'opposto è scomposto dalle solfobasi, non che dai solfosali del solfido idrico, ed allora formasi del solfuro di piombo ed un solfocarbonato d'ossido d'etilo. Allorchè si riscalda il sale piombico con una soluzione d'idrato potassico nell'acqua o nell'alcool ad una data temperatura si annerisce ed una porzione di sale potassico doppio si scioglie. Una lisciva fortissima scioglie il sale piombico; quando si riscalda questa soluzione deposita del solfuro di piombo. Del rimanente il solfuro di piombo che rimane dopo la scomposizione con la potassa è mescolato ad ossido piombico. Si può far bollire lungamente il sale piombico coll'acqua prima che incomincia ad annerirsi e scomporsi.

Il *sale rameico* ottiensi per doppie scomposizioni mercè d'un sale rameico. In questa operazione, una piccola porzione del solfocarbonato si scompone con la trasformazione dell'ossido rameico in ossido rameoso. Questo sale ha una stabilità che lo distingue da tutti gli altri. Si precipita in belli fiocchi gialli. Prima di seccarli è mestieri lavarli prima coll'acqua, poi coll'alcool. Gli acidi solforico e idroclorico concentrati non vi hanno azione. L'acido nitrico lo scioglie con isvolgimento di gas e rimanendo per residuo una sostanza che ha analogia co' grassi, e che, di giallo-verdiccio che è, diventa poi di un giallo chiaro. Le soluzioni alcaline anneriscono questo sale. Il *sale mercurico* si precipita in grani cristallini, senza colore. I *sali mercuroso*, *argentico*, *antimonico*, *bismutico* e *stagnico* son precipitati gialli. I sali mercuroso ed argentico diventan neri in pochi istanti e quando si adoperan per ottenerli soluzioni concentrate, son già neri nell'atto della precipitazione.

Combinazioni dell' etilo co' corpi alogeni e con lo zolfo.

Cloruro d' etilo, $\frac{4}{10}$ Ae Cl2, *etere idroclorico*. Quest' etere è stato scoverto da Rouelle, ma la sua grande volatilità ne fece rimaner per lungo tempo dubbiosa l' esistenza. Finalmente Basse, ad inseguito Gehlen, Thenard e Boullay fecero conoscere le proprietà di questo corpo e la maniera di ottenerlo.

Vi ha diversi metodi per preparar l' etere idroclorico. Si distilla una mescolanza di volumi uguali d'acido idroclorico concentrato e di alcool; o si satura l' alcool di gas acido idroclorico e si distilla il liquore; oppure si mescolano 5 parti di acido solforico concentrato con 5 parti di alcool e 12 parti di sal marino anidro ridotto in polvere sottile, e si riscalda la mescolanza in ordigno distillatorio; o finalmente si distillan coll' alcool i cloridi stagnico, bismutico, antimonico, arsenico od anche ferrico o zinchico anidri. L' essenziale nella preparazionne di questa specie di etere è di raffreddare convenientemente il prodotto della distillazione; avvegnachè l' etere idroclorico è gassoso al calor dell' ambiente in estate. I prodotti della distillazione, da un cannello ricurvo, si fanno andare in una boccia tubolata, per metà piena di acqua, a 20° o 25°, e da questa per un altro cannello ricurvo in un vaso cilindrico stretto, circondato di mescolanza di sal marino e di neve o di ghiaccio pesto, e la cui apertura non è intieramente chiusa da un tappo a traverso del quale passa il cannello. L' etere idroclorico che giunge nel primo vaso è mescolato ad acido e ad alcool; questi due ultimi son ritenuti dall' acqua di questa boccia, mentre l' etere traversa quest' acqua in forma gassosa e si porta nel vaso raffreddato nel quale si condensa. Nella state quest' etere può raccogliersi in istato di gas in campane sopra l' acqua. L' etere condensato deesi conservare in boccia forte con tappo che chiuda bene e fortemente ligato. Prima di aprir questa boccia, bisogna ciascuna volta raffreddarla a 0°.

L' etere idroclorico è senza colore, di sapor forte, leggermente zuccherino, agliaceo non disaggradevole, e di odor etereo, forte penetrante e leggermente agliaceo. Secondo Thenard la sua densità è di 0,774 a 5°. Gehlen assicura che il suo peso specifico varia, secondo il modo di preparazione da 0,805 a 0,845. Pfaff ha trovato che è di 0,869 a 0°. L' etere idroclorico è un liquido volatilissimo. Sotto la pressione di $0^m,75$ distilla a 12°, secondo Thenard, a 12°, 5 secondo Ghelen; la densità del suo vapore è di 2,219. Allorchè s' infiamma all' uscir di una sottile apertura arde con fiamma verde-smeraldo, senza depositar fuliggine e spandendo un odor forte d' acido idroclorico; ma quando maggiore è la quantità del gas acceso, arde con fiamma giallo-verdiccia, fuligginosa. Allo stato di vapore fatto passare a traverso d' una canna riscaldato al rosso scuro, secondo Thenard si scompone in volumi uguali di gas acido idroclorico e di gas oliofacente. Se la canna è d' un rosso bianco, il gas oliofacente anche si scompone, nella canna si deposita del carbone ed ottiensi molto gas carburo tetraidrico. Secondo Thenard l' acqua assorbe un volume uguale al proprio di quest' etere allo stato di gas; o, secondo Ghelen ne scioglie 1/50 del suo peso. La soluzione ha un sapore etereo,

forte, e dolcigno, la tintura di tornasole ed il nitrato argentico non vi scoprono la presenza dell' acido idroclorico. Quest' etere si scioglie in ogni proporzione nell' alcool; questa soluzione non precipita subito i sali argentici. Se si fa passare quest' etere allo stato di gas a traverso dell' acido nitrico, formasi un poco d' etere nitrico e svolgesi dell' acido idroclorico e del cloro. L' acido solforico lo scompone; si sviluppa gas acido idroclorico, gas oliofacente, ed in fine gas acido solforoso, e l' acido si colora in nero. Gli alcali, senza eccettuarne l' ammoniaca, lo scompongono con lentezza; ma compiutamente, producendo de' cloruri metallici. Secondo Boullay trovasi allora nel liquore uno spirito di vino d' odore e di sapore analoghi a quelli del rum. Quest' etere si scioglie come gli eteri precedenti, lo zolfo, il fosforo, gli olii grassi, gli olii volatili e varii altri corpi.

Esponendo in un tratto alla luce solare del gas cloro contenente del vapore di cloruro d' etilo, producesi una fiamma rossa con esplosione. Se si tiene tal mescolanza per 24 ore nell' oscurità e poi si espone ai raggi del sole, secondo le sperienze di Laurent, si scompone producendo del cloruro di carbonio $C^2 Cl_6{}^3$, che con questo mezzo ottiensi in cristalli.

Le sperienze di Thenard han mostrato che facendo passare l' etere idroclorico in vapore a traverso una canna di porcellana leggermente incandescente, si scompone in due volumi uguali di gas oliofacente e d' acido idroclorico. Da ciò risulta che quest' etere è composto di 4 atomi di carbonio, 10 atomi d' idrogeno e 2 atomi di cloro; e sopra 100 parti di 37,710 carbonio, di 7,696 idrogeno e 54, 594 cloro. Un volume di gas cloro (= 2,4403) e 2 volumi di vapore d' etilo (= 2,0296) danno 2 volumi di vapore di cloruro d' etilo (= 4,4699). Quindi risulta che un volume di questo cloruro pesa 2,2349. Come un volume di cloro equivale a 1/2 volume d' ossigeno, si scorge che 1 volume di vapore d' ossido d' etilo dee esser composto d' 1 volume di vapor d' etilo e 1/2 d' ossigeno. Se dietro il modo di vedere di Dumas, si considera il cloruro d' etilo come idroclorato d' eterolo, questo corpo risulta di volumi uguali di gas acido idroclorico e di gas oliofacente, senza condensazione. L' atomo del cloruro d' etilo pesa 810,8.

Si è creduto che esistessero delle combinazioni di cloruro d' etilo con altri cloruri: Hayes ne ha descritto due, ma è stato pruovato che una non era che cloruro di calcio combinato coll' acetato di calce, sale doppio che a quell' epoca non conoscevasi. Egli ha ottenuto questi sali saturando l' alcool col cloro, precipitando l' etere coll' acqua e neutralizzando il liquore acido col carbonato di calce. In tal modo si formano due sali uno de' quali, secondo Schoedler era il sale doppio citato e l' altro aveva le proprietà dell' acetato di calce. Non è però impossibile l' esistenza di somiglianti combinazioni del cloruro d' etilo co' cloruri metallici.

Bromuro d' etilo, etere idrobromico. Quest' etere è stato scoverto da Serullas, che lo prepara nel modo seguente. Si mettono in una storta tubolata 40 parti di alcool di 0,84 ed 1 parte di fosforo, ed in questa mescolanza si versano a goccia a goccia 7 ad 8 di bromo. Il fosforo ed il bromo si combinano all' istante con emanazion di calo-

re ; e tosto formasi acido fosforoso ed acido idrobromico. Quest'ultimo produce l' etere, allorchè si distilla la mescolanza, e quest' etere passa coll' alcool nel recipiente, che devesi tener freddo. Coll' acqua si separa l' etere dall' alcool, e si tratta poi con debole lisciva di potassa, per privarlo dall' acido che può contenere. L' etere idrobromico è senza colore, di odore e di sapor penetranti ed eterei, volatilissimo, più pesante dell' acqua e solubile nell' alcoole. Conservato sotto l' acqua non si altera. Sebben non sia stato analizzato, la sua composizione si può calcolar con certezza: contiene 27,345 d' etilo e 72,655 di bromo. Il suo atomo = $\frac{4}{10}$ Ae Br2, pesa 1346,456.

Joduro d' etilo, etere idroiodico. Quest' etere è stato scoverto da Gay-Lussac. Ottiensi o distillando una mescolanza d' alcool e d' acido idro-iodico liquido di 1,7, o introducendo in una storta 2 1/2 parti di fosfuro di iodo e versandovi sopra 1 parte di alcool di 0,845 distillando il tutto a mite calore. Allorchè il fosfuro non è saturato di iodo, se ne può aggiungere altro alla precedente mescolanza. Versando altro alcool sul residuo di iodo che rimane nella storta, ottiensi con una seconda distillazione altra quantità di etere. — Serullas prepara quest' etere unendo 4 parti di iodo con 10 parti di alcool di 0,833 ed a poco a poco aggiungendo alla mescolanza 2 1/2 parti di fosforo e distillando il tutto. Allorchè la maggior parte dell' alcool è distillata versa ancora 2 1/3 parti di alcool nella storta e distilla fino a secchezza. Si mescola il prodotto della distillazione coll' acqua, per separar l' etere dall' alcool, e si rettifica l' etere distillandolo sul cloruro calcico.

L' etere idroiodico è senza colore e di odore etereo, penetrante. A 22°,3 la sua densità è di 1,9206. Bolle a 64°,8 e la densità del suo vapore è di 5,475, secondo l' esperienza, e di 5,409 calcolato dietro la sua composizione. Non è infiammabile; versato a stilla a stilla sopra i carboni accesi, spande vapori porporei, ed in istato di un vapore fatto attraversare una canna di porcellana riscaldata al rosso, deposita del carbone e produce una massa untuosa, contenente iodo, che si condensa nella parte fredda della canna e nel recipiente. Questa masssa si fonde al di sotto di 100° e, dopo la sua fusione, rassomiglia esternamente a cera bianca. Non è infiammabile e non si scioglie nè nell' acqua, nè negli acidi, nè negli alcali. Ha odore etereo. Gettata su i carboni accesi spande vapori di iodo abbondantissimi e difficilmente si volatilizza. Gay Lussac considera questa massa come un etere particolare, meno volatile. — L' etere idroiodico diventa rosso sotto l' influenza dell' aria, ma non s' imbruna. Gli alcali la scolorano in un tratto ed il mercurio gli toglie pure il iodo libero che lo colorisce. È però solubile nell' acqua, solubilissimo nell' alcool. Il potassio vi si conserva senza soffrire alterazione; gli alcali, l' acido nitrico, ed il cloro l' attaccano debolmente e lo scompongono lentamente; l' acido solforico concentrato, al contrario lo scompone rapidamente. Non è stato analizzato, ma la sua composizione si può dedurre con ogni certezza dal peso specifico del suo vapore: da questo risulta che un volume di ioduro d' etilo è composto di 1 volume di vapore di iodo ed 1 volume di vapore d' etilo. In 100 parti contiene 18,91 d' etilo ed 81,09 di iodo. Il suo atomo = $\frac{4}{10}$ Ae I2, pesa 1947,65.

Etere idrofluorico. L'esistenza di quest'etere non è stata ancora dimostrata; nondimeno è probabilissimo che potrebbesi ottener distillando in vasi metallici una mescolanza d'alcool e d'acido idrofluorico concentrato. In appoggio dell'esistenza di quest'etere si citano le sperienze di Scheele e di Gehlen. Quest'ultimo distillò 3 parti di spato fluore e 2 parti d'acido solforico concentrato con 2 parti di alcool anidro, ed ottenne un etere d'una densità di 0,72. Era analogo all'etere ordinario e di sapore amaro: bruciava con fiamma azzurra. Ma come l'acido solforico allungato scompone difficilmente lo spato fluore, e in questo caso una porzione dell'acido solforico vien trasformato in acido solfo-vinico dall'alcool, mentre un'altra porzione si trova indebolita dall'acqua divenuta libera, ciò che era ignoto al tempo di Gehlen, non deesi mica sperare d'ottener altro col citato processo, se non l'etere ordinario.

Se si fa giungere del gas fluorido silicico nell'alcool, fino a saturarnelo, la massa infin diventa gelatinosa e acquista un forte odore di etere; ma quest'etere non è stato distillato, e non si conoscono le sue proprietà. È probabilissimo che il gas fluorido silicico, del pari che il gas fluorido borico, non produca se non l'etere ordinario.

Cianuro d'etilo, $\frac{4}{10}$ Ae Cy2, *etere idrocianico.* È stato scoverto da Pelouze. Ottiensi esponendo una mescolanza secca di parti uguali di solfato d'etilo e di potassa e di cianuro di potassio ad un dolce calore sempre crescente. Il prodotto che se ne ottiene deesi rettificare con calor molto moderato sul cloruro di calcio. È liquido senza colore, di odor d'aglio insoffribile. Bolle ad 82°; il suo peso specifico è di 0,787. L'ossido di mercurio lo scompone, mentre gli alcali non vi hanno azione. È infiammabile, si unisce all'alcool ed all'etere, ed è pochissimo solubile in acqua. È velenoso. Ecco come si produce: l'ossido d'etilo del solfato doppio di etere e di potassa ed il cianuro di potassio si scompongono reciprocamente; forma da una parte potassa che riman combinata col secondo atomo di acido solforico del solfato doppio e dall'altra del cianuro d'etilo che distilla.

Secondo Pelouze il suo vapore ha un peso specifico di 1,9280. È composto di:

1 volume di vapor d'etilo	= 2,0296
1 volume di gas cianogèno	= 1,8188
2 volumi di cianuro d'etilo	= 3,8484

La metà di questo numero è 1,9242. Il suo atomo pesa 698,06, Contiene, in 100 parti, 52,74 d'etilo e 47,26 di cianogeno.

Clorocianato d'ossido d'etilo, $\frac{4}{10}$ Ae + CyCl, *etere clorocianico.*

Questo corpo è stato scoverto da Aimè. Ottiensi dirigendo del gas cloro secco in una soluzione alcoolica di cianuro di mercurio, con che formasi del percloruro di mercurio e del clorocianato d'ossido d'etilo. Questo è precipitato dall'acqua. Forma un liquido senza colore, d'odor somigliante a quello del precedente e di sapor di mandorle amara. Il suo peso specifico è 1,12. Bolle al di sotto di 50°. Arde con

fiamma porporina svolgendo acido idroclorico. L' alcool lo scioglie facilmente, ma è insolubile in acqua. L' uno e l' altra però lo scompongono. Dopo 24 ore la soluzione alcoolica non contiene più etere clorocianico. L' acqua lo scompone a caldo. L' ammoniaca lo scompone con isviluppo di gas. Secondo l' analisi di d' Aimè contiene 1 atomo semplice di cianogeno ed 1 atomo semplice di cloro $= SC + 10 H + N + Cl + O$. In questa combinazione è degno di nota che contiene dell' ossido d' etilo invece d' etilo, ma rassomiglia al solfocarbonato d' ossido d' etilo.

Solfuro d' etilo, $C^4 H^{10} + S = \overset{4}{_{10}}$ Ae S, *etere idrosolforico*. È stato scoverto da Dobereiner, ma particolarmente studiato da Leovig. Vi son varî metodi per ottenerlo. Si unisce dell' alcool anidro coll' acido idroclorico e nella mescolanza si fa sciogliere del solfuro di ferro. Il metallo si ossida a scapito dell' alcool e lo zolfo si combina in parte coll' idrogeno, in parte coll' etilo formatosi. La prima combinazione si sviluppa allo stato di gas, l' altra rimane nel liquore dal quale si precipita coll' acqua, si può anche ottenere rettificando a varie riprese degli eteri composti sul solfuro di potassio o di bario. Ma il più facile modo di ottenerlo puro è di riscaldare del solfato d' ossido d' etilo e di potassa in apparato distillatorio col solfuro di potassio, KS, o col solfuro di bario, Ba S. Con questo mezzo l' ossido d' etilo cambia il suo ossigeno per lo zolfo del solfuro metaltico. Fa d' uopo evitare la presenza dell' acqua, perchè questa si scomporrebbe a preferenza e produrrebbe uno sviluppo di gas idrogeno solforato. Il prodotto della distillazione si lava coll' acqua e si rettifica sul cloruro calcico. Il solfuro d' etilo è un liquido senza colore, fluido, d' odor d' assa fetida penetrantissimo, e disaggradevolissimo, ma simultaneamente alquanto etereo. Ha sapor dolcigno. Non reagisce su i colori vegetali, è poco solubile nell' acqua, alla quale peraltro comunica l' odore e il sapor suo; si unisce in ogni proporzione coll' alcool e coll' etere, non si altera all' aria, è infiammabilissimo ed arde con fiamma azzurra, emanando odore d' acido solforoso; non è scomposto da una soluzione d' idrato di potassa, nemmeno all' ebollizione. Ma quando si distilla sull' idrato di potassa secco, in parte si scompone e si sviluppa dell' alcool con la parte non iscomposta, mentre che formasi del solfuro di potassio nell' idrato. Non ha azione sull' ossido di mercurio, ma in una soluzione d' acetato piombico, produce un precipitato giallo. Unendolo con una soluzione alcoolica di solfuro di potassio ordinario, KS^5, formasi un precipitato bianco, che è probabilmente solfo. Il solfuro d' etilo contiene:

	Atomi.	Sopra 100 parti.
Carbonio	4	53,705
Idrogeno	10	10,960
Solfo.	1	35,335

Il suo vapore è formato di:

1 volume di vapore d'etilo	= 2,0295
1/2 volume di vapor di solfo (1)	= 1,1090
Condensati in un volume	= 3,1385

Questo peso, determinato pesando la combinazione coll'idrogeno solforato, s'accorda con quello testè calcolato.

Il suo atomo pesa 369,315. Mentre l'ossido d'etilo fa in generale l'uffizio d'una base, il solfuro d'etilo opera come un acido, atteso che si combina a preferenza co' metalli elettropositivi; ma è certo che questa proprietà non esclude le sue combinazioni co' solfuri più elettropositivi, o co' solfidi, malgrado non siensi ancora prodotte tali combinazioni.

Il solfuro d'etilo si combina coll'idrogeno solforato, e quando la combinazione giunge a contatto con un ossido basico, questo si ripristino mercè dell'idrogeno solforato ed il solfuro metallico si combina col solfuro d'etilo. Queste combinazioni sono stato scoverte da Zeise. Distillondo il solfoidrato potassico col solfato di ossido d'etilo e di potassa, ottiensi per doppio scomposizione del solfato di potassa e del solfoidroto di solfuro d'etilo. Ma come a quell'epoca la dottrina degli eteri non era ancora così compiuta come ora, Zeise rappresentò la natura del prodotto ottenuto, in modo diverso da quello indicato. Lo considerò come un idrocido avente per radicole il composto $C^4H^{10}S^2 + 2H$. Chiamò quest'ocido *mercaptan* (*da mercurium captans*, a cagion dell'energia con cui agisce sull'ossido mercurico). Ammise che i due atomi d'idrogeno si scambiano co' metolli ed indicò il corpo combinoto co' metalli, cioè il radicale del preteso idracido, col nome di *mercaptum* (da *mercurio aptum*), mentre chiamò *mercaptidi* le combinazioni delle quali si tratta. Questa teorica spiega perfettamente il fenomeno, ma è certamente più semplice e più conforme olle idee sviluppote precedentemente, di considerare il mercaptan come una combinazione di solfido idrico e di solfuro d'etilo, e le combinazioni che produce come formate di solfuri metallici e di solfnro d'etilo. In questo modo il corpo ipotetico indicato col nome di mercaptan sparisce, ed i mercaptidi possono indicorsi pe' loro componenti; per esempio co' nomi di solfoetilato di solfuro di piombo, solfoetilato di solfuro di potassio, invece di mercoptide potassico, mercaptide piombico, ecc. Con questo mezzo si comprenderà agevolmente ciò che vi ha d'oscuro nell'eccellente lavoro di *Zeise* sul mercaptan.

Solfoidrato di solfuro d'etilo, $\frac{4}{10}$ Ae S + 2HS, *idrosolfato di solfuro d'etilo*, *mercaptan*. Secondo Zeise si ottiene nel modo seguente. Si distilla a bogno-maria una soluzione concentrata di 160 parti in peso di solfato d'ossido d'etilo e di calce, triturato e cristallizzato, con 565 parti d'una soluzione di solfoidrato baritico contenente sale abbastanza per somministrar 15,5 per 100 del suo peso di solfato baritico. La

(1) Il peso specifico del vapor di solfo non può dedursi dal peso diretto dello zolfo, ma da quello del gas idrogeno solforato, che contiene 2 volumi di gas idrogeno ed 1 volume di vapor di solfo, condensati in 1 volume. Si trova così che il vapor di solfo pesa 2,21805. — B. V.

soluzione di solfoidrato si ottiene facendo passare una corrente di gas solfido idrico in una mescolanza d' idrato baritico e di acqua. Bisogna badare di raffreddare il recipiente. La massa spumeggia molto, bisogna perciò eseguire l' operazione in vaso di grande ampiezza e con precauzione. Dopo circa cinque ore, da 100 grammi di sale ottengonsi 0,82 di pollice cubico decimale d' un liquore senza colore, etereo, che si toglie; continuando la distillazione si ottiene altro di questo liquido mescolato all' acqua. Il prodotto contiene un eccesso di solfido idrico, dell' alcool e dell' acqua, di cui si priva ridistillandolo sull' ossido di mercurio. Il mercaptan è in guisa avido d' ossido di mercurio, che questo corpo lo trasforma quasi istantaneamente e con viva emanazion di calore, in una massa bianca, cristallina, d' un lucido grasso. Questa reazione esige che si badi di non perdere le parti volatilizzate dal calore che si produce. A tale oggetto si mette l' ossido mercurico in una storta tubolata, provveduta del suo recipiente, si raffredda l' una e l' altro artifizialmente, ed a poco a poco si versa il solfoidrato di solfuro d' etilo per un imbuto di sicurezza. Dopo di aver versate 3 a 4 parti di solfoidrato sopra una parte d' ossido, si toglie la storta dal ghiaccio, si agita il tutto, si riscalda dolcemente senza togliere il recipiente dal ghiaccio. Con ciò si favorisce la combinazione dell' ossido ancor libero col solfoidrato. Si riscalda alla fine la massa fino a fusione, che si produce a 40°, e determina una novella combinazione con violenza. Si elimina il rimanente di sostanze volatili riscaldando fino a 114°, in seguito di che si decanta con precauzione la parte fusa e chiara da sopra il solfuro di mercurio che si è formato. Dopo il raffreddamento ed il congulamento della massa, si riduce in polvere e si lava coll' alcool fino a che l' acqua non più rende latticinoso l' alcool adoperato per la lavatura, e vi produce un leggiero precipitato cristallino. Il precipitato latticinoso è dovuto alla separazione d' un solfuro estraneo che era disciolto e che, depositandosi, forma un corpo oleaceo. Il precipitato cristallino è il sale stesso, del quale l' alcool ha sciolto una piccola quantità. La massa lavata si torna a fondere a 100° per privarla d' alcool. Quindi si polverizza, la polvere si unisce con quarzo polverizzato, affin di ottenere un maggior grado di divisione, si mette la mescolanza in una canna di vetro e vi si fa passare a traverso una corrente di gas idrogeno solforato. Si riscalda la canna a bagno-maria sino a 60°, e si dirigono i prodotti volatili in un vaso circondato di ghiaccio e di sale, ed avente un cannello stretto per l' uscita dell' idrogeno solforato in eccesso. Si cambia di vaso per conoscere se la scomposizione è compiuta. Il bagno-maria non dee giungere alla temperatura di 85°, senza di che il sale di mercurio si fonderebbe e sarebbe più difficile a scomporre. Il solfoidrato di solfuro d' etilo è allora puro; intanto contiene ancora una piccola quantità di solfido idrico, di cui si priva agitandolo con piccola quantità del sale sottilmente polverizzato, e distillando poi la massa a mitissimo calore (circa 58°) affinchè non bolla.

Liebig indica il seguente metodo, che somministra un prodotto più abbondante. Si distilla a bagno-maria una soluzion concentrata di solfato d' ossido d' etilo e di calce, d' un peso specifico di 1,28, mescolata con un volume uguale al suo d' una soluzione di potassa della

stessa densità e precedentemente saturata con solfido idrico. Bisogna raffreddare il recipiente. Il prodotto che passa contiene un eccesso d'acido solfoidrico, d'alcool e di acqua, che si toglie rettificando la mescolanza sul solfuro di mercurio e di etilo, facendolo digerire col cloruro di calcio, che ha per oggetto di ritener l'acqua.

Secondo Woehler il prodotto impuro ottiensi più facilmente col metodo seguente. Si satura con la potassa la mescolanza d'alcool e d'acido solforico, come si prepara per ottener i solfati d'ossido d'etilo, si separa il liquore dal solfato di potassa precipitato, con la decantazione, si unisce con eccesso di lisciva potassica, si satura col gas solfido idrico, e poi si distilla.

Il solfoidrato di solfuro d'etilo puro è un liquido senza colore, etereo, di odore e di sapor di cipolla, che non refrange la luce, come il solfuro di carbonio, il cui peso specifico è di 0,842 a 15° secondo Zeise, e di 0,842 a 21° secondo Liebig, e che libero e disciolto, non reagisce nè a modo degli acidi, nè degli alcali. È infiammabilissimo ed arde con fiamma azzurra. Non si rapprende a — 22°; sotto la pressione ordinaria bolle tra 62° e 63° secondo Zeise; intanto Liebig ha trovato che questo liquido bolle a 36°,2, ciò che lo induce a credere che Zeise si sarà ingannato scrivendo. Liebig ha notato che sospendendo una stilla di questo liquido alla punta di un cannello di vetro, ed agitando fortemente questo cannello all'aria, il freddo prodotto dall'evaporazione d'una porzione della stilla fa congelar l'altra porzione in massa fogliacea, un poco viscosa, che poi diventa liquida e si volatilizza intieramente. Secondo Bunsen, il suo vapore ha una densità di 2,11. È alquanto solubile nell'acqua; 25 grammi di acqua a 17° ne sciolgono 7 goccie e ne prendono l'odore ed il sapore. L'alcool lo scioglie, e l'acqua ne precipita una parte. Si unisce in ogni proporzione coll'alcool anidro e coll'etere. Scioglie lo zolfo ed il fosforo con lentenza, ma in molta quantità; si comporta ugualmente col iodo, che lo colorisce in bruno. Agitando la combinazione iodurata coll'acqua, si fa sparire il colore, e si determina la separazione d'un liquore etereo d'un volume minore di quello delle combinazione adoperata.

Il potassio e il sodio lo scompongono, il metallo si combina col solfo del solfido idrico, il cui idrogeno si svolge allo stato di gas ed il solfuro metallico formato si unisce al solfuro d'etilo per produrre un sale senza colore. Per l'opposto non è scomposto dalla potassa, dalla soda, o dalle ossibasi che non hanno azione sul solfido idrico. Ma quelle che questo reagente trasforma in solfuri metallici producono col mercaptan delle combinazioni, nelle quali l'idrogeno del solfido idrico è sostituito dal metallo dell'ossibase. Queste combinazioni si formano similmente allorchè si fa agire il mercaptan su i sali delle ossibasi delle quali si è discorso.

Il mercaptan a contatto coll'acido nitrico si trasforma, con un leggiero calore, in un acido nuovo che contiene del solfato d'etilo e gli elementi dell'acido solforico $C^4 H^{10} S^2 O^5$. Quest'acido produce con la barite, ed in generale con tutte le basi, de'sali solubili, notevoli per la facilità con cui cristallizzano e per la precisione della loro forma (Loevig, Kopp)

Secondo l' analisi di Zeise, il mercaptan è composto di:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	39,26	4	39,051
Idrogeno.	9,63	12	9,563
Solfo.	51,11	3	51,386

Gli atomi son distribuiti come segue:

1 atomo di solfuro di etilo	$= 4\,C + 10\,H + S$
1 atomo di solfido idrico	$= 2\,H + S$
1 atomo di mercaptan	$= 4\,C + 12\,H + 2\,S$

Il suo vapore è formato di:

1 volume di vapor di solfuro d' etilo	= 3,1386
1 volume di gas solfido idrico	= 1,2278
2 volumi di vapor di mercaptan	= 4,3664

Dietro ciò un volume pesa 2,1832, numero che si approssima molto a quello che Bunsen ha determinato coll' esperienza. Il suo atomo pesa 782,96. È composto, sopra 100 parti di 72,713 di solfuro d'etilo e di 27,287 di solfido idrico. Questa composizione è tale, che se gli atomi di ossigeno nell'alcool si sostituiscono con lo zolfo, ne risulta un composto della stessa maniera. Questa circostanza s' accorda perfettamente coll' ipotesi nella quale si considera l'alcool come l' idrato d' ossido d' etilo, non riguardando che la composizione. Ma quando si paragonano le loro proprietà, si scorge subito che il corpo di che discorriamo non rassomiglia all' alcool, e che per conseguente la sua composizione non deesi rappresentare con $2\,C\,H^3 + S$. Il potassio separa l' idrogeno dal solfo-idrato di solfuro d' etilo ed il solfuro potassico si combina col solfuro d' etilo; questa combinazione ottiensi similmente sciogliendo i due corpi insieme nell' alcool, ovvero sciogliendovi ciascuno separatamente, ed unendo le soluzioni nelle richieste proporzioni. Il solfoidrato etilico ha l' odor e il sapore del solfuro d' etilo, sebben questo odore e questo sapore sieno alquanto alterati dalla presenza dell'idrogeno solforato, che esercita le sue affinità su tutti i corpi co' quali trovasi a contatto. Non è impossibile di giungere a produrre un idrato d' ossido d' etilo in circostanze che non determinano all' istante la sua trasformazione in alcool; giacchè può benissimo passare tra un tale idrato e l' alcool, una relazione somigliante a quella che osservasi tra l' acido cianico acquoso, e l'acido cianurico.

Analogamente ai solfosali in generale, le combinazioni del solfuro d' etilo co' solfuri metallici son senza colore o gialle. Hanno una particolare tendenza a formar sali doppi, e perciò il solfuro potassico, KS, non li scompone se non per metà, inseguito di che il solfosale potassico formato, rimane in combinazione col residuo. Questa precipitazione d' una solfobase con un' altra ha dato luogo, per la prima

volta, ad una teorica più esatta su la natura di queste combinazioni. Nella distillazione secca si scompongono e somministrano del solfuro d'etilo, del solfido idrico, e la solfobase inorganica rimane col carbone; tuttavia, i prodotti variano co'diversi gradi d'affinità delle diverse solfobasi. La presenza dell'acqua cambia i prodotti della distillazione.

Solfuro doppio d'etilo e di potassio, KS + AeS. Ottiensi facendo reagire il metallo sul solfoidrato etilico puro, e separandone l'eccesso di quest' ultimo con la distillazione. Forma una massa bianca, granosa, senza splendore, che, allo stato secco, può riscaldarsi sino a 110° senza scomporsi. A calor più avanzato, si fonde, si annerisce e rimane una mescolanza di solfuro potassico e carbone. L'acqua lo scioglie sollecitamente ed in abbondanza; l'alcool lo scioglie men facilmente. L'una e l'altra soluzione reagiscono a modo degli alcali. La soluzione alcoolica tollera il calor dell'ebollizione, senza che il sale si scomponga. La soluzione acquosa al contrario si altera facilmente. Finchè il liquore precipita ancora i sali piombici in giallo, contiene del solfuro doppio d'etilo e di potassio; ma poi precipita i sali piombici in bianco ed il cloruro mercurico in rosso-mattone. S'ignora ciò che allora contiene. Gli acidi, anche allungati, agiscono vivamente e con effervescenza, quando si versano sul sale doppio secco. La soluzione è chiara e non deposita solfoidrato etilico, di maniera che vi è ugualmente scomposizione.

Solfuro doppio d'etilo e di potassio. Si comporta come il sale precedente. — Non si conoscono altri sali a radicale alcalino.

Solfuro doppio d'etilo e di piombo, PbS + AeS. Ottiensi aggiungendo a poco a poco una soluzione alcoolica di acetato piombico ad una soluzione di solfoidrato etilico nell'alcool. Il precipitato è giallo, alquanto cristallino. Allorchè si aggiunge un eccesso di soluzione piombica, il precipitato si ridiscioglie, e quando se ne aggiunge tanto da sciogliere quasi tutto il precipitato, dopo alcuni istanti si separano degli aghi e delle pagliuzze giallo-cedrine, abbastanza grandi e splendentissime, che son forse un sale doppio. Poste su la carta si ammucchiano in massa di lucentezza setacea. Il sale piombico si fonde e si annerisce ad un mite calore. Non è scomposto da una lisciva potassica. Non si può produrre col nitrato piombico, ma sivvero col carbonato, che con questo mezzo si trasforma in massa gialla.

Solfato doppio d'etilo e di rame. Il miglior modo di ottenerlo è di bagnar l'ossido rameico in polvere sottile col solfo-idrato etilico; dopo 24 ore ottiensi una massa molle, quasi senza colore, dalla quale si scaccia il solfoidrato etilico in eccesso col calore. Si forma anche unendo il sale potassico sciolto con una soluzione di vitriuolo di rame; ma un eccesso di quest'ultimo sale lo fa ingiallire. Una soluzione alcoolica di acetato rameico produce un precipitato bianco gelatinoso, in una soluzione alcoolica di solfoidrato etilico. Questo sale è bianco, con leggiera tinta gialla, si scioglie in piccola quantità nello spirito di vino, non è scomposto da una lisciva di potassa bollente, forma una soluzione senza colore coll'acido idroclorico, e soffre un calore abbastanza forte senza scomporsi. Nella fiamma d'una candela arde con color verde-azzurro.

Solfuro d'etilo e di mercurio, HgS + AeS. La sua preparazione si è di sopra indicata. Ottiensi pure facendo digerire una soluzione di solfoidrato etilico nell'alcool coll'ossido mercurico. Dopo la fusione e la congelazione ha distinta tessitura cristallina, e può considerarsi senza colore. È inalterabile all'aria ed alla luce; senza odore o poco odorosa, molle, d'apparenza grassa ed analoga al bianco di balena; stropicciata emana odor particolare, non rassomigliante a quello del solfoidrato etilico. Si fonde tra 85° ed 87°, scorre come un olio grasso, ed è infiammabile all'aria libera. A 125° incomincia a scomporsi, con emanazione di vapore che affetta gli occhi e sviluppa odor piccante. A 130° stilla un prodotto senza colore, più pesante dall'acqua ed infiammabile, ma che produce dell'acido solforoso con la combustione. Allorchè il calore è sufficiente non rimane quasi nulla nella storta, e si ripristina gran quantità di mercurio. Non si sviluppano gas. — Il sale è poco solubile nell'acqua o nell'alcool, ma più in quest'ultimo. Secondo Liebig si scioglie in 12 a 15 parti di alcool bollente di 80 centesimi. Col raffreddamento cristallizza da questa soluzione in foglie molli, traslucide, e splendenti, le quali, dopo la disseccazione, han la lucentezza dell'argento terso. Liebig considera la soluzione nell'alcool e la cristallizzazione di questa soluzione, come il più sicuro spediente per privare il sale di sostanze straniere. Riscaldato nell'acqua, si fonde, ma non si altera. Neppur si scompone bollendolo in lisciva di potassa. Gli acidi allungati non vi hanno azione, e gli acidi concentrati vi producono un'alterazione, la quale non è stata studiata. Facendo agire il piombo sul sale fuso, si separa del mercurio, ed il piombo si sostituisce a questo metallo. Se si tratta per via umida col monosolfuro potassico, rimane del solfuro di mercurio, e si scioglie un sale doppio. Si può unir con la fusione al cloruro mercurico. Con più forte calore producesi scomposizione; si svolge un liquido fluido, etereo, e rimane una massa densa mescolata con mercurio metallico. I prodotti della distillazione non sono stati maggiormente studiati.

Solfuro doppio d'etilo e d'argento. È senza colore. Si forma, ma lentamente, col cloruro d'argento, col solfoidrato etilico ed un poco di alcool. Il precipitato che si forma in una soluzione di nitrato argentico sembra contenere dell'acido nitrico.

Solfuro doppio d'etilo e di oro, AuS + AeS. Ottiensi unendo una soluzione di 1 parte di solfoidrato etilico in 60 a 70 parti di alcool di 0,816 di densità, con una soluzione di cloruro di oro neutro in 15 a 20 parti di alcool. In questa operazione bisogna badare a non precipitar tutto il solfoidrato etilico. Ottiensi così una pastiglia densa, che si diluisce nell'alcool; si mette poi la massa sopra un filtro, si lava con lo spirito di vino, ed infine si dissecca nel vòto. La combinazione forma allora masse senza colore somiglianti all'idrato alluminico disseccato. Stropicciata diviene elettrica, ma senza odore. È insolubile nell'acqua e nell'alcool; quest'ultimo al più ne scioglie vestigia. Non è scomposta dalla potassa caustica, dall'acido idroclorico o dall'acido solforico, concentrati o diluiti. L'acido nitrico vi esercita con viva azione. Il solfido idrico e i solfoidrati la coloriscono lentamente in giallo. Tollera un calore di 190° senza scomporsi; più for-

temente riscaldata, senza fondersi, produce un liquido chiaro, leggermente gialliccio, e rimane dell'oro con insignificante vestigio di carbone e di solfo sublimato nel collo della storta. La calcinazione all'aria libera ne fa perdere 1/900 all'oro. Rispetto al liquido che avrebbe dovuto essere il mercaptan, ne differisce, nè forma combinazione col potassio, e sembra essere mescolanza di varî corpi. Come nella sua trasformazione in solfuro doppio d'etilo e di oro, questo metallo non si combina se non con 1/3 di solfo, che corrisponde al cloro che abbandona, questo cloro dee esercitare un'influenza su i principi constitutivi dell'alcool.

Solfuro doppio d'etilo e di platino, $Pt S^2 + 2 Ae S$. Formasi versando una soluzione alcoolica di cloruro platinico in una soluzione di solfoidrato etilico. È giallo ed incoerente. Alla distillazione tollera quasi il calor rosso prima d'incominciare a mutar colore; allora annerisce e stilla un liquido più volatile, più fluido, del solfuro doppio d'etilo e di oro, e che ha un odor diverso. Rimane del solfuro di platino nella storta.

Come il solfido carbonico si combina coll'ossido d'etilo e forma con esso de' sali doppî, si può prevedere che si combinerà del pari col solfuro d'etilo e produrrà de' solfosali corrispondenti, e che è forse facilissimo d'ottenere, sia unendo il solfido carbonico col solfuro di etilo, libero o in soluzione, sia unendo la soluzione alcoolica di solfido carbonico coll'acido idroclorico, facendo sciogliere nella mescolanza del solfuro di ferro, di maniera che il solfuro d'etilo si presenti in istato nascente al solfido carbonico, e trattando convenevolmente con le solfobasi la combinazione che in queste circostanze si produce.

Gradi superiori di solforazione dell'etilo. È chiaro che se vi son gradi superiori di solforazione dell'etilo, debbonsi ottenere unendo i gradi superiori di solforazione del potassio, del sodio, del bario, ec. allo stato anidro, col solfato doppio di potassa e d'ossido d'etilo; o il solfato doppio di calce e d'ossido d'etilo, similmente anidro. Zeise ha fatto per tale oggetto delle sperienze, ma si è servito di soluzioni nell'acqua, la scomposizione delle quali introduce delle sostanze straniere, ed è probabile che i corpi che ha egli ottenuti erano mescolati a simili prodotti, dipendenti dalla scomposizione dell'acqua. Zeise ha trovato che l'uso del persolfuro di potassio, KS^5, somministrava sempre dello zolfo elementare, ma che il solfuro KS^3 non produceva questo fenomeno. In una delle sue sperienze, egli ha sciolto del solfato d'eterolo e d'ossido d'etilo nell'alcool, ed ha unito il liquore con una soluzione alcoolica di KS^3. Tosto si è depositato del solfato di potassa e di ossido d'etilo. In questo fenomeno il potassio si è ossidato a scapito dell'acqua contenuta nell'alcool, mentre che l'eterolo portandosi sull'idrogeno, ha formato dell'etilo, che s'è impadronito dello zolfo abbandonato dal potassio. Così, secondo la teorica, si è formato $\frac{4}{10}$ Ae S^3. Aggiungendo dell'acqua al liquido alcoolico ha precipitata la combinazione che s'era prodotta. Questa è un olio gialliccio, d'odor di cipolla disaggradevole e persistente. È più pesante dell'acqua e si può distillar solo, ma se si distilla coll'

acqua, distilla lentamente con questa. È insolubile in acqua, ma si scioglie nell'alcool; la soluzione non precipita l'acetato piombico sciolto, e non è intorbidata dall'idrato potassico. Una soluzione acquosa d'idrato potassico scioglie la combinazione; e dopo 48 ore deposita dell'iposolfito potassico a scapito dell'aria. È probabile che formasi simultaneamente dell'alcool nel liquore. Lo stesso solfuro d'etilo si è ottenuto mercè soluzioni acquose, unendo e riscaldando dolcemente del solfato di potassa e d'ossido d'etilo con KS^3. Il solfuro d'etilo si precipita e rimane nel liquore del solfato di potassio. Zeise dà il nome di *olio di tial* (Thialoel) a questo solfuro d'etilo.

Distillando una mescolanza di solfato di potassa e d'ossido d'etilo sciolta, con una soluzione di bisolfuro baritico, BaS^2, ottenuto facendo bollire delle quantità pesate di solfo e di monosolfuro baritico nell'acqua, Zeise ha ottenuto un liquido etereo, che non era se non mescolanza di solfoidrato etilico e del trisolfuro precedente, e dalla quale il solfoidrato etilico potevasi eliminare con la distillazione. Adoperando invece del BaS^2 una soluzione di solfuro baritico ordinario, BaS, ottenne una mescolanza di solfuro d'etilo e di solfo-idrato di solfuro d'etilo, quale ultimo corpo formava 1/12 della mescolanza, e poteva esserne separato coll'ossido mercurico. Dietro ciò sembra non essersi prodotto altro grado superiore di solforazione dell'etilo che il trisolfuro.

Per qualche tempo si è considerato come un solfocianuro d'etilo, il liquido etereo che ottiensi distillando una mescolanza d'1 parte di solfocianuro potassico, 2 parti d'acido solforico e 3 parti di alcool di 80 centesimi, ed unendo il prodotto della distillazione coll'acqua, che separa l'etere. Questo galleggia sul liquore. È mescolato ad ossido d'etilo, che si separa agitando la mescolanza a varie riprese coll'acqua. Con questo mezzo diventa più pesante dell'acqua. Ha odor d'assafetida che si fissa tenacemente a tutt'i corpi co'quali viene a contatto; ha sapor dolcigno e simultaneamente analogo all'odore ch'emana; bolle tra 66° e 72°; l'idrato di potassa e l'ammoniaca non vi hanno azione; ma copre d'una crosta gialla il potassio con cui si mette a contatto. Secondo Liebig, che l'ha analizzato, non contiene azoto. È probabile che sia mescolanza di solfuro d'etilo, di solfoidrato di solfuro d'etilo e forse anche di tri-solfuro d'etilo.

Seleniuro d'etilo, $\frac{4}{10}$ Ae Se. È stato ottenuto da Liebig. Ottiensi ripristinando il selenito potassico col carbone, unendo il KSe formatosi, col solfato di potassa e d'ossido d'etilo, e distillando la mescolanza. Il seleniuro rassomiglia al solfuro per l'aspetto, l'odore ed il sapore. Poche sperienze si son fatte sopra questo composto.

Prodotti d'una azion catalitica più avanzata dell'acido solforico sull'alcoole.

Del pari che abbiam veduto prodursi, sotto l'inflenza catalitica dell'acido solforico sopra lo zucchero, l'amido, e la gomma, una serie di nuovi corpi, cioè la gomma d'amido, lo zucchero di uva e finalmente l'acido umico; così l'azion catalitica di quest'acido

sull'alcool progredisce gradatamente e dà luogo alla produzione di prodotti diversi. Sino a che la temperatura non supera 150° non formasi se non acqua ed etere; al di sopra di questa temperatura incominciano a formarsi altri prodotti simultaneamente a questi ultimi. Allora una porzione dell' alcool si scompone in eterolo ed in acqua, incomincia a svilupparsi del gas acido solforoso, e l'acido prende un color vie via più carico. L' eterolo agisce su la composizione dell' acido solforico, riduce questo corpo in acido solforoso, e si trasforma da $C^4 H^8$ in $C^4 H^6$, cioè in quel corpo che abbiamo indicato col nome d' olio di vino. L' eterolo e quest' olio accompagnano i vapori di etere che si svolgono e che son costantemente mescolati coi prodotti che si sviluppano sino a che la temperatura non sia giunta a 200°. Quando si fanno andare i prodotti che si sviluppano a questa temperatura in vaso mantenuto freddissimo, ottiensi eterolo, olio di vino, etere ed acqua che si condensano, e gas oliofacente che copiosamente si sviluppa. A questa temperatura l' alcool si scompone principalmente in gas oliofacente ed in acqua, che ambidue si separano dall'acido. Allorchè si distilla una mescolanza di 1 parte di alcool con 4 parti d' acido solforico, ottiensi in sulle prime etere ed olio di vino; ma tosto che la temperatura è pervenuta a 200°, producesi gas oliofacente mescolato ad etere e ad olio di vino in piccole quantità. Al principio dell' azion catalitica, 2 atomi di alcool danno 1 atomo d' ossido d' etilo ed 1 atomo di acqua; a più avanzata temperatura producono 1 atomo di eterolo e 2 atomi di acqua; e finalmente a 200°, 1 atomo di alcool si trasforma in 2 atomi di gas oliofacente ed in 1 atomo di acqua. A queste reazioni bisogna aggiungere una terza scomposizione che forse contribuisce principalmente alla formazione dell' acido solforico; il color dell' acido diventa più carico, ed alla fine il liquore si colorisce in nero e si addensa, ciò che deesi ripetere da una sostanza che tiene in soluzione, e che si può precipitare coll' acqua. Con questo mezzo l' acido ritorna ad essere senza colore. Questa sostanza si separa in fiocchi neri, assolutamente come l' acido umico si precipita da una soluzione concentrata di umato potassico. Questa sostanza non è stata ancora esaminata; se fosse acido umico, la sua formazione sarebbe facile a spiegarsi. Basterebbe ammettere che un atomo di alcool $C^2 H^6 O$ abbandona 4 atomi d' idrogeno, ciò che somministrerebbe il corpo $C^2 H^2 O$, la cui formola, come l' abbiam veduto, può prendersi per esprimere le proporzioni relative dei principi constitutivi nell' umina e nell' acido umico. Se non è identica all' acido umico dee essere un de' prodotti analoghi a quest'acido, che formano l' ultimo numero nella serie de' corpi prodotti dalla scomposizione de' corpi organici. Regnault ha indicato che facendo raffreddare il liquore pervenuto alla temperatura di 170°, alla quale il gas oliofacente incomincia a svilupparsi, saturando il liquido raffreddato col carbonato di barite, e filtrando, ottiensi un sale baritico la cui forma cristallina differisce intieramente da quella del solfato di barite e d' ossido d'etilo, ma che, come questo, contiene 2 atomi d' acqua di cristallizzazione, e presenta inoltre la medesima composizione, sopra 100 parti, di quest' ultimo. Egli dà il nome di *acido edronico* al corpo unito alla barite. Non si conoscono altri particolari sopra quest' acido.

Facendo agire l'acido solforico anidro ad una temperatura meno avanzata sull' alcool anidro o sull' etere, la mescolanza del pari si annerisce e l' acqua ne separa poi una sostanza d' un bruno-giallognolo, resinosa , mentre rimane nel liquore dell' acido etionico e dell'acido isetionico. S' ignora se questa sostanza resinosa è la stessa di quella che producono gli alcali e l' alcool. Questi prodotti di colore scuro meritano un esame particolare; giacchè la conoscenza di tali prodotti potrebbe rischiarare l' azione scomponente esercitata dall' acido solforico sull' alcool.

Il gas oliofacente che si produce nella reazione catalitica dell' acido solforico sull' alcool , ha molta analogia coll' etilo , e perciò merita d' esser più particolarmente esaminato. A somiglianza dell'etilo si combina a volumi uguali co' corpi alogeni , e queste combinazioni rassomiglian molto, per le proprietà loro, a quelle dell'etilo. Han tutte le proprietà degli eteri. Questa proprietà di formar col gas cloro un corpo liquido , oleaceo , che non può unirsi all' acqua , ha meritato al gas carburo di-idrico l' empirico nome di gas oliofacente. Sembra che abbia del pari coll' etilo la proprietà di combinarsi con metà del suo volume di gas ossigeno per formar un ossido $= C^2 H^4 + O$, suscettivo di formar degli eteri particolari combinandosi con gli acidi. Ciò che rende questa conghiettura probabilissima, è l'esistenza del corpo , che descriveremo in prosieguo col nome di cloruro d' eterolo , e nel quale si può ammettere un simile ossido. Potrebbesi anche presumere che può produrre un alcool particolare $= C^2 H^6 O^2$; quest'alcool sarebbe il secondo grado d'ossidazione dello stesso radicale, del quale l'alcool ordinario $= C^2 H^6 + O$ rappresenta il primo grado d'ossidazione. Ma la mira di queste ipotesi non è se non quella di fissare l' attenzione dell' osservatore sopra subbietti d' indagini che la richieggono.

Descrivendo le proprietà del gas oliofacente , si avverte la necessità di dargli un nome conveniente. Non può adottarsi nè quello di percarburo d'idrogeno , che è d' altronde inesatto , nè quello di gas oliofacente. In questi ultimi tempi s' è incominciato a dar la finale *ile* , al nome d'un radicale composto, per esempio, *etile*, quindi *acetile* pel radicale dell' acido acetico $C^4 H^6$, *formile* pel radicale dell' acido formico $C^2 H^2$, ecc. In conseguenza lo chiamerò *elaile* (da ελαιον olio , specie di traduzione di *oliofacente*), tutte le volte che lo considererò nelle sue combinazioni come radicale. Il suo simbolo chimico è $^{2}_{4}El$. Il suo atomo doppio pesa 177,834.

Cloruro d' elaile , $^{2}_{4}El\ Cl^2$, *olio del gas oliofacente*, *olio de' chimici olandesi*. Questo fu scoperto al tempo della chimica detta antiflogistica, da quattro chimici olandesi , Deimann , Troostwyk , Lauwerenburgh e Vrolich. Producesi unendo insieme volumi uguali di gas cloro e di percarburo d'idrogeno assolutamente puro. Dopo alcuni istanti questi gas si condensano producendo questo corpo oleaceo. Ma finora è riuscito quasi impossibile d'ottener del gas oliofacente affatto puro, mercè l' alcool e l'acido solforico. Quando si prepara svolgonsi col gas dei vapori di etere e d' alcool e del gas acido solforoso. Per purificare il

gas per quanto è possibile si fa prima attraversare una soluzine d'idrato di potassa, e quindi per l'acido solforico concentrato. È preferibile di servirsi per questa operazione, dell'ordigno che si usa nelle analisi organiche per assorbire il gas acido carbonico. L'acido solforico s'impadronisce della maggior parte dell'alcool e dell'etere, ma non li toglie compiutamente. La potassa ritiene inoltre il gas acido solforoso. Si raccoglie il gas sull'acqua, e vi si conduce il gas cloro in bolle staccate: a misura che la combinazione avviene, il gas oliofacente sparisce e l'olio si raccoglie nell'acqua. Si ottiene questo composto d'una maniera più commoda, servendosi del percloruro d'antimonio, che si ha saturando di gas cloro il burro d'antimonio mantenuto in fusione a mite calore, e poi raffreddato verso la fine dell'assorbimento. Si fa giungere il gas oliofacente, privato d'acido solforoso col mezzo superiormente indicato, nel percloruro d'antimonio, fino a che non più se ne assorbe. Sottomettendo il nuovo composto alla distillazione, ottiensi il cloruro d'elaile, che si raccoglie, sino a che il prodotto che stilla, non separa più liquido etereo, allorchè vi si aggiunge dell'acqua. In questa operazione si condensa nel recipiente, indipendentemente dal liquore etereo, una combinazione di questo liquido col cloruro d'antimonio che s'è contemporaneamente volatilizzato. L'olio galleggia su questa combinazione. Nella storta rimane un cloruro d'antimonio, la cui quantità di cloro è stata diminuita dal carburo d'idrogeno. Si purifica l'etere dal cloruro, lavandolo coll'acido idroclorico, e quindi gli si toglie l'acido coll'acqua.

Per quanto puri sieno i gas che si adoperano, forman sempre pure dell'acido idroclorico, quando non son perfettamente secchi; giacchè allora l'acqua che contengono cede il suo idrogeno al cloro per formar dell'acido idroclorico, ed il suo ossigeno produce un ossido che si mescola al cloruro di etilo e che si può scacciare frazionando la distillazione, o coll'uso de'reagenti atti a distruggere la combinazione coll'ossigeno, senza attaccare il cloruro d'elaile. Questo sviluppo d'acido idroclorico ha dato luogo a diverse ipotesi su la natura del corpo che stiamo esaminando. Allorchè l'arte d'analizzare i corpi era ancora imperfetta, e che non si badava tanto ai piccoli particolari, non erasi giunto che ad un'imperfetta conoscenza del cloruro d'elaile, ma quando si notò lo sviluppo dell'acido idroclorico, si pensò che faceva mestieri attribuir questo fenomeno alla scomposizione del gas oliofacente puro, e diverse conghietture si son fatte sulla sua composizione. Finalmente i chimici, tra gli altri Liebig, hanno scoperto che questo corpo oleaceo era mescolanza della combinazione ossigenata di che trattiamo. Per privarne il cloruro di elaile, si distilla questo fino a che si mantiene ad 85° il suo punto d'ebollizione, temperatura alla quale svolgesi il cloruro privo di mescolanza. Si ottiene lo stesso intento mercè la distillazione coll'acqua.

Recentemente preparato, ha spesso un color gialliccio, che dee a cloro in eccesso; o volge al grigio. L'acqua separa non solo l'eccesso di cloro, ma anche una sostanza che la potassa caustica fa imbrunire quando si riscalda la mescolanza; il cloruro d'elaile ne riman colorito in bruno, senza soffrir scomposizione per parte della potassa caustica, ed allo stesso modo questa sostanza fa prendere all'acido

solforico un color bruno, e sviluppa un poco d'acido idroclorico. Si priva il cloruro d'elaile del cloro libero, agitandolo con la lisciva. Si distilla quindi coll' acqua; l'acqua che passa col cloruro d'elaile contiene dell'acido idroclorico e dell'acetato d'ossido d'etilo; dopo questa distillazione il cloruro d'elaile non colorisce più nè la potassa nè l'acido solforico. Per sicurezza maggiore, si mescola coll' acido solforico concentrato e si distilla di nuovo. Se allora non si sviluppa più acido idroclorico è perfettamente puro.

È un liquido senza colore, fluidissimo, di odore aggradevole ed etereo, di sapor dolcigno ed aromatico. Nelle sue proprietà fisiche ha tanta rassomiglianza col cloruro di carbonio liquido (C Cl_2, v. to. II) che se ne può appena distinguere all' odore ed al sapore. Il suo peso specifico è di 1,247 a 18°; distilla, secondo Liebig ad 82°, 4; ad 86 sotto la pressione di 0^m, 76, secondo Dumas. Incomincia già a bollire a 75°,67. Secondo Gay-Lussac il peso specifico del suo vapore è di 3,4474. A 9°, 3 il suo vapore ha una tensione di 0^m, 0626. Distilla senza alterazione, brucia con fiamma verdiccia emanando odor d'acido idroclorico. In istato di vapore fatto attraversare una canna incandescente, si scompone in una mescolanza di gas acido idroclorico, di gas oliofacente, di gas idrogeno, e rimane del carbone che si deposita sulle parieti interne della canna. Comunica il suo odore all' acqua, senza sciogliervisi sensibilmente; si scioglie al contrario in ogni proporzione nell' alcool e nell'etere. Assorbe facilmente il cloro, si colorisce in giallo verdiccio, e diventa d'odor soffocante. Il cloro può esserne di nuovo separato, ma vi esercita sempre un'azione scomponente, come in prosieguo vedremo. L'acqua e gli alcali ne separano il cloro, senza scomporre il cloruro d'elaile. L'ammoniaca liquida non vi ha azione. Ma quando si unisce del gas ammoniaco col vapor di cloruro d'elaile, si produce una reciproca scomposizione; del sale ammoniaco si precipita, e si unisce col gas ammoniaco in eccesso del gas azoto ed un gas combustibile, non ancora esaminato. Il potassio lo scompone. Secondo Liebig non si sviluppa a freddo se non gas idrogeno, ed il potassio si copre di cloruro potassico; ma quando si agisce a caldo ottiensi una mescolanza di gas idrogeno, di gas oliofacente e di vapor di cloruro d'elaile non iscomposto. Dumas intanto pretende che il potassio lo scompone esattamente in cloro e gas oliofacente, di maniera che ha adoperata per l'analisi questa scomposizione. Mitscherlich indica che il cloruro d'elaile esposto con un poco d' acqua nel gas cloro all' influenza della luce solare, si trasforma in acido idroclorico ed in acetato d'ossido d'etilo; in questo fenomeno 4 atomi di cloruro reagendo su 4 atomi di acqua e 6 atomi del cloro aggiunto, producono 1 atomo d' acetato d'ossido d'etilo e 4 atomi doppî d'acido idroclorico. Liebig non ha potuto ottener questo risultamento, e posteriormente Mitscherlich ha indicato che formavasi, in questa reazione, dell'acido idroclorico e del cloruro di carbonio solido, C Cl^3.

Quest' etere è stato il subbietto di moltissime indagini analitiche, che han dato risultamenti divergenti, a cagion della presenza di materie estranee. Dalle analisi di Dumas e Regnault, confermate in seguito da Liebig, che aveva prima ottenuti risultamenti diversi, è ora

dimostrato che la sua composizione è tale che la sua formazione risulta da volumi uguali de' due gas, cioè;

	Trovato.		Atomi.	Calcolato.
	Dumas	Regnault		
Carbonio . .	24,80	24,48	1	24,65
Idrogeno . .	4,13	4,04	2	41,03
Ossigeno . .	71,07	71,28	1	71,32

Il suo vapore è formato di:

1 volume di gas oliofacente	= 0,9804
1 volume di gas cloro	= 2,4405
Condensati in 1 vol. di cloruro d'elaile	= 3,4209

Ciò che si approssima molto al peso indicato da Gay-Lussac. Il suo atomo pesa 620,289 e la formola della sua composizione è 2 C $H_2 + 2$ Cl. Potrebbesi anche rappresentare con C $H_2 +$ Cl; ma come il cloro, del pari che il cloruro d' elaile, si combina a preferenza ad atomi doppî, considero la prima formola come un equivalente chimico più esatto.

Vedemmo che l'idrato potassico concentrato non iscomponeva il cloruro d' elaile. Lo stesso avviene con altri eteri, i quali non si scompongono se non dietro prolungata ebollizione coll'idrato potassico diluito. Quest' etere volatile sfugge prontamente ad una azione continuata. S' ignora ciò che avviene quando si conduce il suo vapore in una soluzione potassica bollente, o sull' idrato di calce o di barite ad avanzata temperatura.

Allorchè si aggiunge l' idrato potassico ad una soluzione di cloruro d'elaile nell' alcool, formasi del cloruro potassico ed un altro cloruro che è volatile e si sviluppa allo stato di gas. Questa combinazione verrà in appresso descritta. La sua formazione deesi ripetere da che due atomi d' idrogeno si portano sull' ossigeno d' un atomo di potassa, in modo da produrre del cloruro di potassio, mentre che 2 C H in istato nascente s' uniscono al corpo $C^2 H^4 Cl^2$ e producono $C^4 H^6 + 2$ Cl, vale a dire cloruro d' acetile. Quest' esperienza pruova che l' elaile perde facilmente dell' idrogeno e dà luogo alla formazione di altri radicali, di guisa che le sue combinazioni coll' ossigeno e gli ossiacidi son forse prive di stabilità. Varî chimici hanno spiegata questa scomposizione ammettendo che il cloruro d' elaile, invece d' esser composto come gli eteri, è una combinazione di cloruro d'acetile con acido idroclorico $= C^4 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$, e che la citata scomposizione della sua soluzione nell'alcool coll'idrato potassico consiste nella sottrazione dell' acido idroclorico. Questa teorica spiega in modo facilissimo il fatto riferito, ma non sembra render ragione dell' insufficienza d' una soluzion concentrata d'idrato di potassa nell' acqua a produrre la stessa scomposizione, qualora esiste l' acido idro-

clorico bello e formato. Da un' altra banda, paragonando questa formola di composizione con le proprietà esteriori del cloruro d' elaile, per esempio, col suo sapore ed odore etereo, la sua neutralità, ecc., trovasi questa composizione poco probabile.

Ho detto di sopra che il cloruro d' elaile scioglieva il cloro, e che questo agiva su la sua composizione. Laurent ha fatto conoscere che, quando si espone per varî giorni ad una lenta corrente di gas cloro secco, si sviluppa sempre un poco d' acido idroclorico col cloro, e che contemporaneamente il liquore diventa meno volatile ed in fine acquista la proprietà di tollerare un leggiero calore. Inoltre, man mano perde più idrogeno ed alla fine vi si formano delle scaglie quadrate di sesquicloruro di carbonio $C_2 Cl_2^3$ nelle quali intieramente alla fine si trasforma. Se s' interrompe l' operazione ottiensi una combinazione di composizione alterata. Contiene del sesquicloruro di carbonio, cloro ed acido idroclorico. I due ultimi corpi si separano con la distillazione; stillano al principio con una piccola quantità del corpo nuovo. Si potrebbero più semplicemente separare coll' acqua. Allora nella distillazione se si raccoglie separatamente ciò che passa in primo luogo, e che poi non si continua la distillazione fino a che sia tutto distillato, per lasciare il cloruro di carbonio nella storta, ottiensi una porzione intermedia ch' è pura. Questa porzione forma un liquido senza colore, di odor particolare, aromatico. Può accendersi, e brucia con fiamma verde e fuligginosa. Questo composto può distillarsi senza alterazione, ma è meno volatile del cloruro d' elaile, al quale d' altronde all' apparenza rassomiglia. L' idrato di potassa lo scompone con emanazion di calore. Laurent l' ha analizzato. I risultamenti di quest' analisi sono:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	14,3	2	14,559
Idrogeno	1,3	2	1,188
Cloro	84,4	4	84.292

Peso atomistico, 1050,66. La sua formola è $2\ CH + 2\ Cl_2$. Corrisponde per la sua composizione ad un ossido del radicale dell'acido formico che sarebbe $C^2 H^2 + 2O$. Esamineremo in prosieguo un composto di $2\ C\ H + 3\ Cl_2$ che corrisponde all'acido formico.

Laurent non considera come così semplice la composizione, basandosi sulla teorica della quale ho dato un' idea, egli adatta la formola $C^4 H^2 Cl^6 + 2\ H\ Cl$.

È presumibile che il cloruro d'elaile si può combinare con altri cloruri. La proprietà che ha il percloruro d' antimonio d' assorbire il gas elaile poggia su la formazione d'una simile combinazione. L'assorbimento avviene con molta violenza, di maniera che la massa si riscalda e s' abbruna, svolgendo anche dell' acido idroclorico, se non si raffredda artifizialmente. Il percloruro di cromo, che contiene in combinazione dell'acido cromico, assorbe il gas elaile con tanta energia che la massa spesso s' accende. In questo fenomeno l'elaile è sempre scomposto dall' ossigeno dell' acido cromico, e rimangon gradi inferiori di clorurazione del cromo misti a carbone e ad ossido di

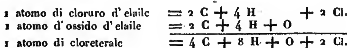
cromo. S'ignora quale è il prodotto che si forma; allorchè si espone la massa ad un freddo artifiziale durante l'assorbimento del gas. Le affinità però dell' elaile son tanto deboli, che non opera su i clorurí che ritengono con molta affinità il doppio atomo addizionale, e perciò il gas claile non è assorbito dal cloruro di stagno liquido. Non si combina nemmeno col cloruro di solfo.

Cloreterale, combinazione di cloruro d'elaile e di ossido d'elaile. Questo corpo scoverto da d'Arcet, è la combinazione che, nella preparazione del cloruro d' elaile si forma, coll'acido idroclorico, mercè la scomposizione dell' acqua. Si ottiene distillando il prodotto grezzo della reciproca reazione de' gas. Finchè il punto di ebollizione non superi 85°, non si svolge se non cloruro d' elaile, che si raccoglie separatamente. Dopo che il punto d' ebollizione ha incominciato ad elevarsi, ogni distillazione tosto cessa e non ricomincia al di sotto di 140°; da questo punto la temperatura s' innalza gradatamente fino a 180°, poi resta stazionaria. Si cambia allora recipiente, ed il prodotto che dopo passa a 180° è la novella combinazione. Ciò che stilla prima di questo termine è una mescolanza de' due corpi.

Il cloreterale forma 1/5 ad 1/4 de' prodotti ottenuti dalla reazione de' due gas l'uno su l'altro. È un liquido sommamente fluido, senza colore, limpido, d'odor particolare, dolcigno, etereo, analogo a quello dell'olio di vino, ma differentissimo da quello del cloruro d'elaile. È infiammabilissimo e brucia con fiamma verde. L'acqua, l'acido solforico e gli alcali lo scompongono, distruggendo l'ossido e separandone una quantità più o meno grande di cloruro. Secondo d' Arcet, che l'ha analizzato, contiene.

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	34,45	4	34,7
Idrogeno.	5,41	8	5,5
Ossigeno	19,80	1	10,5
Cloro.	49,34	2	49,3

È dunque composto di:


1 atomo di cloruro d' elaile $= 2\,C + 4\,H + 2\,Cl.$
1 atomo d' ossido d' elaile $= 2\,C + 4\,H + O$
1 atomo di cloreterale $= 4\,C + 8\,H + O + 2\,Cl.$

Il suo atomo pesa 907,019, e la sua formola è $C^2\,H^4\,O + C^2\,H^4\,Cl^2$.

D'Arcet che gli ha dato il nome di cloreterale lo considera come dell' ossido d' etile nel quale l'equivalente d' idrogeno è sostituito da un equivalente di cloro, secondo la formola $4\,C + \genfrac{}{}{0pt}{}{8\,H}{2\,Cl} + O$, secondo la teorica delle sostituzioni di Dumas, nella quale si ammette che, in un ossido organico, l'idrogeno può esser sostituito da un egual numero d' atomi di cloro.

Bromuro d' elaile, $El\,Br_2$. Scoverto da Serullas e descritto con esattezza da Regnault. Ottiensi facendo passare del gas oliofacente nel

bromo, fino a che ne assorbe. I prodotti dovuti alla presenza di materie estranee nel gas oliofacente, sono analoghi a quelli che formansi nella preparazione del corpo clorato corrispondente; si purifica ugualmente il bromuro allo stesso modo di questo. Il bromuro d' elaile è un liquido senza colore, di odore etereo aggradevole e di sapor fresco e dolcigno, analogo a quello del cloruro. Produce su la carta una macchia di grasso, che tosto sparisce. Il suo peso specifico è di 2,164 a 21°. Sotto una pressione di $0^m,762$ bolle a 129°,5. Tra — 12° e — 15° si rapprende in cristalli, rassomiglianti alla canfora. Il peso specifico del suo vapore è di 6,485 (6,3734 secondo il calcolo). È composto d' 1 volume di vapor di bromo e di 1 volume di gas elaile condensati in 1 volume. Contiene sopra 100 parti 16,382 di radicale e 84,618 di bromo. Il suo atomo pesa 1156,141. Le sue proprietà chimiche son perfettamente le stesse di quelle del cloruro d' elaile, soltanto non si trasforma in bromuro di carbonio coll' azione prolungata d' un eccesso di bromo.

Ioduro d' elaile, $^2El\ I^2$. È stato scoverto da Faraday e studiato da Regnault. Secondo Faraday si ottiene riempiendo una boccia di gas oliofacente ed introducendovi del iodo: si ottura il vaso e si espone ai raggi diretti del sole. Il gas rimane a poco a poco assorbito dal iodo, nel mentre si produce una combinazione cristallina. Terminata la reazione, si apre il vaso e vi si versa una debole soluzione d' idrato di potassa, perchè la combinazione può contenere iodo in eccesso. L' alcali si unisce col iodo libero e rimane il ioduro d' elaile senza alterazione. Si priva poi questa combinazione dalla potassa che vi aderisce, lavandola coll' acqua.

Regnault prepara il ioduro d' elaile senza il concorso della luce. Il suo metodo consiste in riscaldare il iodo da 50° a 60° in vaso adattato ed introdurvi poi il gas oliofacente puro, fino a che tutto il iodo siasi trasformato in un corpo polveroso giallo o bianco. Si toglie l' eccesso di iodo, lavando la massa con una soluzione di potassa caustica.

Il ioduro d' elaile puro è senza colore, di odore etereo penetrante, e più pesante dell' acido solforico concentrato. Si fonde a 178° e, col raffreddamento, si rapprende in massa gialliccia, composta di aghi. Riscaldato all' aria o nel vôto si scompone, abbandonando iodo; in una corrente di gas oliofacente si può sublimare senza alterazione, in aghi bianchi. Quando si conserva, si scompone coll' andar del tempo, ingiallendo. S' infiamma difficilmente; è insolubile in acqua, e si scioglie nell' alcool e nell' etere. L' acido solforico concentrato non vi spiega veruna azione a freddo; a caldo lo scompone. Il cloro od il bromo lo convertono in cloruro o bromuro di iodo, ed in combinazioni corrispondenti di cloro o di bromo col gas oliofacente. Una soluzione concentrata di potassa caustica a caldo lo scompone. Riscaldandolo coll' idrato di potassa ed alcool, svolgesi gas oliofacente, e formasi ioduro di potassio ed altri prodotti non istudiati. Non è stato analizzato; ma può supporsi composto nel modo indicato dalla formola riferita di sopra, cioè di 1 volume di vapor di iodo e di 1 volume di gas oliofacente. In questa supposizione il suo atomo pesa 1757,334 e contiene 11,1 di radicale e 88,9 di iodo.

Solfuro d' elaile, C^4H^4 S O^3. Regnault indica che, quando si mette dell' acido solforico anidro in istato di vapore a contatto del gas elaile, in un cannello della forma della lettera U, questi corpi gassosi si condensano con emanazione di calore, e si deposita sulle pareti interne del cannello una sostanza bianca, cristallina, la quale, ad 80° si fonde in un liquido chiaro, senza colore e, secondo lui, è composto di $C^4H^8 + 2\ddot{S}$. Allorchè si scioglie questo composto nell' acqua, si combina con questa, passando allo stato d' idrato d' acido isetionico. L' acido isetionico contiene dell' acido iposolforico il quale, per quel che sembra non si è formato col contatto dell' acqua, e non è impossibile che la combinazione bianca cristallina sia composta di $C^4H^8O + S^2O^5$. Posta a contatto dell' acqua, questa combinazione si unisce ad un atomo di questo corpo e forma l' acido isetionico che ha per formola $C^4H^{10}O^2S^2O^5$. Il solfato d' elaile assorbe l' ammoniaca gassosa con molta avidità; la combinazione a leggiero calore s'infiamma con debole esplosione, trasformandosi in massa nera. Questa combinazione e quelle prodotte dal solfato d' elaile con altre basi anidre, non sono state esaminate. Non v' ha dubbio che il loro studio menerebbe ad importanti risultamenti teoretici.

Alcool sotto l' influenza di corpi che abbandonano facilmente l' ossigeno.

Dopo aver trattato de' corpi risultanti dalla scomposizione catalitica dell' alcool, riferirò ora quelli che produce ossidandosi per via umida. A questi corpi apparterrebbono in primo luogo quelli che formansi nell' assorbimento dell' ossigeno atmosferico; ma tale assorbimento constituendo ciò che chiamiamo fermentazione acida, non tratterrò de' corpi che ne risultano se non nell' articolo consacrato a questa fermentazione. Riferirò in questo luogo i cambiamenti che l' alcool soffre nella sua composizione, allorchè si riscalda dolcemente co' corpi che facilmente abbandonano l' ossigeno, per esempio, con gl' ipocloriti, col perossido di manganese o col bicromato potassico mescolati coll' acido solforico, coll' acido cromico, coll' acqua-regia, ecc. Tra questi si posson del pari collocare gli ossisali di platino; ma questi sali agiscono parimenti per una particolare affinità del platino, quindi è che consacrerò un articolo particolare alla scomposizione dell' alcool pe' sali di platino.

I prodotti dell' ossidazione dell' alcool per via umida sieguono la temperatura e le proporzioni relative inuguali dell' alcool e della sostanza ossidante. Se l' alcool si è mescolato coll' acido solforico, o se vi si forman degli acidi, spesso avviene che ottengonsi anche de' prodotti d' una scomposizione catalitica che con quelli si mescolano dell' ossidazione. La prima azione dell' ossigeno sull' alcool consiste in questo, che un doppio atomo di alcool $C^4H^{12}O^2$, perde 4 atomi di idrogeno, i quali ossidandosi forman dell' acqua, inseguito di che rimane $C^4H^8O^2$. Questo composto è volatile e notevolissimo. È stato scoverto da Liebig che gli ha dato il nome di *aldeide* (formato per abbreviatura da *alcool dehydrogenatus*). Se l' ossidazione continua, 2 atomi d' ossigeno s' uniscono coll' aldeide e forma $C^4H^8O4 = C^4H^6O3 + H2O$, vale a dire dell' acido acetico acquoso. Se in questi fenome-

ni la formazione dell' aldeide non fosse sempre un intermediario determinato, e non avesse luogo dal primo istante, potrebbesi dire che un doppio atomo di alcool si combina direttamente con 4 atomi d' ossigeno per produrre $4\ C + 12H + 6O = 4\ C + 6H + 3O + 3H_2O$; cioè una combinazione di 1 atomo di acido acetico con 3 atomi di acqua. Se l' ossidazione passa ancora questo limite, il che peraltro esige l'accesso d'una grande quantità di aria e l'uso d' un'avanzata temperatura, l'alcool perde 8 atomi d' idrogeno, i quali, ossidandosi forman dell'acqua; e ciò che rimane assorbe 4 atomi d' ossigeno per produrre 2 atomi d'acido formico $= C^4H^4O^6 = 2\ C^2H^2O^3$ che tuttavia rimangono combinati coll'acqua novellamente formata mercè l' idrogeno dell'alcool, di maniera che si può dire che ciascuno atomo semplice di alcool C^2H^6O, assorbe 4 atomi d'ossigeno e per questo trasformasi in $C^2H^6O^5 = C^2H^2O^3 + 2\ H_2O$, o in acido formico con due atomi di acqua. Il fenomeno di questa ossidazione è per conseguenza semplicissimo e facilissimo a comprendersi, una volta che è stato determinato; ma questa determinazione non è senza difficoltà, giacchè ordinariamente, i prodotti dell' ossidazione di che si tratta formansi simultaneamente, ciò che bisogna attribuire a questo, che il liquore può esser più riscaldato al fondo del vaso che alla superficie; ed a che, dopo la disossidazione d'una porzione del corpo ossidante, la quantità relativa dell'alcool trovasi aumentata, ciò che dee cambiare i prodotti della disossidazione. Se, come per l'ordinario si usa l'acido solforico per tali sperienze, l' influenza catalitica di quest'acido produce dell'ossido d'etilo che si combina coll'acido acetico e coll' acido formico, di maniera che ottengonsi simultaneamente dell'aldeide, dell'acido acetico, e dell'acido formico idrati, e talvolta inoltre dell' ossido d'etilo libero. Tutt' i corpi testè enumerati, ad eccezione dell'aldeide essendo stati già descritti, tratterò esclusivamente di questo ultimo prodotto.

Aldeide. Questo corpo formasi in varie circostanze, indipendentemente da quella di che si è fatta menzione. Ho già detto in altra occasione che formasi quando si fan passare i vapori di etere o di alcool a traverso una canna riscaldata al rosso oscuro: producesi parimenti quando si tratta col cloro l'alcool diluito, e in varie altre circostanze che ricorderò in prosieguo.

Dobereiner aveva notato che distillando una mescolanza d'acido solforico concentrato, d'alcool e di perossido di manganese, ottiensi un liquido che si colorisce in bruno quando si riscalda con la potassa, e nel quale gli acidi producono un precipitato bruno resinoso. Il corpo che dava origine a questa reazione fu ignoto fino a che Liebig giunse ad isolarlo.

Il miglior modo di preparare l'aldeide consiste in distillare a bagno-maria una mescolanza di 2 parti d' ipoacetihto d' ammoniaca (aldeide-ammoniaco, vedi più appresso) sciolte in 2 parti di acqua e 3 parti d'acido solforico diluito con 4 parti di acqua, si raccoglie il prodotto in un recipiente circondato di ghiaccio; quindi si rettifica sul cloruro calcico, badando che la temperatura del bagno non passi i 25° o i 30°.

L' aldeide è un liquido senza colore, limpidissimo, di odore e-

tereo particolare e soffocante; ha un poter refrangente assai debole, e bolle a 21°,8 C. Il suo peso specifico è di 0,790 a 18°C. Il peso specifico del suo vapore è di 1,532. Si unisce all'acqua, all'alcool, all'etere, in tutte le proporzioni: si può separar dall'acqua, saturando questa col cloruro di calcio, ma non vi si riesce allo stesso modo con una soluzione alcoolica. Non ha azione su i colori vegetali; è infiammabilissimo e brucia con fiamma bianca pallidissima. Posto a contatto coll' ossigeno l' assorbe e si converte in acido acetico acquoso. Scioglie il fosforo, lo zolfo, il iodo. Il cloro, ed il bromo lo scompongono, producendo dell' acido idroclorico od idrobromico e de' prodotti oleacei che contengon del cloro o del bromo. Trattato coll' acqua clorurata o coll' acido nitrico diluito, trasformasi in acido acetico. Coll' acido solforico concentrato s' inspessisce, si abbruna, e, dopo qualche tempo, abbandona de' fiocchi carbonosi. Quando si riscalda la sua soluzione coll'idrato di potassa, la mescolanza tosto si abbruna e se ne separa un corpo bruno chiaro che galleggia e può tirarsi in fili come resina. Liebig dà a questo corpo oleaceo il nome di *resina d'aldeide*. Riscaldato coll'acqua e coll'ossido d'argento, l'aldeide lo ripristina senza sviluppo di gas; tapezzando le parieti del vaso d'uno strato specchiante di metallo, e rimane dell'aldeidato d' argento in soluzione. Tutt'i liquidi che contengono aldeide si comportano allo stesso modo, quando vi si versano alcune goccie d'ammoniaca caustica, e poi una quantità di nitrato d'argento bastevole a fare sparire la reazione alcalina. Questo carattere, o la formazione della resina con la potassa, son le proprietà distintive dell'aldeide. Alla lunga l'aldeide si trasforma spontaneamente in due altri corpi che hanno la medesima composizione sua; uno di essi il metaldeide è solido alla temperatura ordinaria, e l'altro è liquido e chiamasi *elaldeide*.

Non si possono direttamente ottenere che due combinazioni d'aldeide, una coll'ammoniaca ed un'altra con la potassa. Una terza combinazione, scoverta da Dobereiner, l' *acetale*, producesi simultaneamente all'aldeide ed all'acido acetico; quando si metton de' vapori di alcool a contatto col nero di platino, in presenza dell' aria o dell' ossigeno.

L' aldeide è composto come siegue:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	54,711	1	55,024
Idrogeno	8,991	8	8,983
Ossigeno	36,198	2	35,963

Ha per conseguenza esattamente la medesima composizione in centesimi dell'acetato d' ossido d' etilo, ma non contiene che metà altrettanto d' atomi semplici, ciò fa che il suo atomo pesa la metà di meno. Questa combinazione è poggiata non solo sull' analisi del sale ammoniaco, ma anche sul peso specifico del suo vapore, che è esattamente la metà di quello dell' acetato d' ossido d' etilo.

Così, per la sua composizione, l' aldeide è rispetto all' acido acetico acquoso, ciò che l'idruro di benzoile è rispetto all' acido benzoico idrato. L' uno e l' altro assorbono 2 atomi d'ossigeno dall'aria

per produrre degli acidi acquosi. Considerato sotto di questo punto di vista, l'aldeide avrebbe per formola razionale $C^4H^6O^2 + H^2$, e del pari le combinazioni che l'aldeide forma col cloro e col bromo meriterebbero più esatto esame; di quello che consiste nel confronto delle proprietà esteriori. Intanto v'ha diversi casi ne' quali il benzoile e l' aldeide non si comportano allo stesso modo. L'aldeide forma coll'ammoniaca un sale, dal quale è scacciato di nuovo dagli acidi. Ma lungi dal formare un sale coll' idrato di potassa, con questo corpo si resinifica. La maniera con la quale si comporta coll' ammoniaca lo ravvicina agli acidi acquosi, dai quali intieramente differisce pel suo modo di agire risguardo alla potassa. Non reagisce a modo degli acidi su la carta di tornasole. Dietro le sperienze di Liebig il potassio non v' ha azione al calor dell' ambiente, ciò che lo allontana del pari degli acidi acquosi. L' insieme di queste proprietà indica, che vi è tra l' aldeide e l' acido acquoso che vi si suppone esistere, una relazione somigliante a quella che osservasi tra l'alcool e l'etere. L' alcool ha una composizione tale che può esser considerato come un idrato di etere, gli acidi lo scompongono in acqua ed in etere, ma in altri casi ne' quali sembrerebbe che questo atomo di acqua dovesse separarsi con la massima facilità, lo ritiene con una forza che resiste alle più energiche affinità. Pe' due corpi, l' alcool e l' aldeide, le affinita degli alcali son quelle che non agiscono. In conseguenza è verosimilissimo che l' aldeide non è un acido acquoso, ma può diventarlo per influenza de' reagenti e, quel che lo ravvicina dippiù all' alcool, tosto che l' acido diventa liquido e trova l' occasione de' combinarsi coll' acqua, non è l'acido acquoso che si produce, ma l' aldeide è quello che si rigenera. Proseguendo il paragone coll' alcool, troviamo che il suo atomo può esser composto di C^2H^4O, cioè che può non contenere se non la metà del numero di atomi semplici. Ora, questo composto essendo dell' ossido d' elaile, l' aldeide può essere considerato come formato di 2 volumi di gas oliofacente e di 1 volume di gas ossigeno. Di fatto:

2 volumi di gas elaile pesano	= 1,9608
1 volume di gas ossigeno pesa	= 1,1026
2 volumi d' ossido d' elaile	= 3,0634

donde traesi 1,5317 pel peso d' un volume di quest' ossido. Questo peso s' accorda perfettamente col peso specifico del vapor d' aldeide. Intanto non bisogna conchiudere da questo, che l' ipotesi che ci occupa è esatta, ma solamente che è ammessibile. È anche più probabile di quella rappresentata dalla formola $C^4H^6O^2 + H_2$, giacchè v' ha un acido che sarà in prosieguo studiato e la cui composizione può esprimersi con $C^4H^6O^2$.

Quindi è che il modo con cui può considerarsi la composizione dall' aldeide è ancora problematico. Sotto l' influenza dell' ammoniaca e del potassio, produce un acido che può combinarsi con l'ossido d' ammonio e con la potassa. Quest' acido si forma, quando l'aldeide perde 1 atomo di acqua, ciò che dà $C^4H^6 + O$, cioè un acido che con-

sisto in una combinazione del radicale dell'acido acetico con 1 atomo d' ossigeno. Chiameremo questo radicale *acetile* e daremo all' acido il nome di *acido ipoacetilico*.

Allorchè si tratta il percloruro di formile, secondo Laurent, coll' idrato di potassa in pezzetti, ottiensi, oltre il cloruro ed il formiato potassici, un corpo volatile di odor talmente soffocante, che, per questo risguardo rassomiglia perfettamente al gas ammoniaco. Indagando quale può essere la natura di questo corpo, si trova che, quando 2 atomi di percloruro di formile reagiscono su 3 atomi d' idrato di potassa, producesi 1 atomo di acido formico e 3 atomi di cloruro di potassio, mentre rimane 1 atomo di formile che si combina con 1 atomo di ossigeno della potassa. Se quest' atomo di formile si combina inoltre con 1 atomo di acqua, formasi un aldeide che, nel caso che altre indagini ne confermassero la conchiusione, può chiamarsi *formilaldeide*, atteso che quest' aldeide non è che l' aldeide ordinario nel quale 4 atomo di formile s' è sostituito ad 1 atomo d' acetile. Si può rappresentare con la formola $C^2H^2O + H_2O$, del pari che l' aldeide ordinario è $= C^4H^6O + H_2O$. Intanto ripeto espressamente, che questi corpi non debbonsi riguardar come idrati di gradi inferiori d' acidificazione, ma come ossidi organici particolari che la sottrazione d' 1 atomo di acqua può ridurre a gradi inferiori di acidificazione. V' ha tra questi corpi e gli alcool tanta rassomiglianza che gli ultimi si possono definire una classe di corpi che la sottrazione d' 1 atomo d' acqua combinata o d' idrogeno e d' ossigeno nelle proporzioni necessarie per formar l' acqua, trasforma in un ossido eletropositivo, cioè basico, il quale, in istato nascente posto a contatto con alcali, assorbe di nuovo dell' idrogeno e dell' ossigeno e si converte in alcool. Gli aldeidi posson definirsi ossidi organici che la sottrazione d' 1 atomo di acqua dei loro elementi trasforma in un ossido elettronegativo o acido, che l' influenza degli acidi fa passare di nuovo allo stato d' aldeide coll' assorbimento d' 1 atomo di acqua.

In seguito di queste considerazioni posso ora trattare del radicale dell' acido acetico come ho fatto pel radicale d' ossido d' etilo, riferendo ciò che se ne sa, sia sul radicale stesso, sia su le sue combinazioni co' corpi alogeni.

Acetile, $\frac{4}{6}$ A, *radicale dell' acido acetico*, *aldeide*, secondo alcuni chimici francesi. Questo corpo non è stato ancora isolato; purchè non sia identico coll' olio di vino, che, nella preparazione dell' etere con mescolanza di alcool con acido solforico, si svolge col gas acido solforoso. Quantunque la sua composizione s' accordi con quella dell' olio di vino, può non essere se non isomerico con questo. L' acetile è composto di:

	Atomi.	
Carbonio	2 o 4	89,99
Idrogeno	3 o 6	10,91

Il suo atomo pesa 171,593 ed il suo atomo doppio 343,190.

Conosciamo talune combinazioni d' acetile con varie proporzioni d' ossigeno e di corpi alogeni. Coll' ossigeno non forma meno di 3 a-

cidi, l' acido ipoacetoso, l'acido acetoso, e l' acido acetico. Riferirò prima le sue combinazioni co' corpi alogeni che ci somministrano dati importanti per determinare la composizione degli acidi.

Cloruro d' acetile $\frac{4}{6}$ A Cl_2, *cloruro d' aldeidina*, scoperto da Regnault. Ottiensi sciogliendo il cloruro d' elaile (olio del gas oliofacente) nell' alcool ed aggiungendovi un poco d' idrato di potassa. La soluzione s' esegue in vaso che si possa esattamente chiudere. Si abbandona la mescolanza a sè stessa per alcune ore frequentemente agitandola. Si precipita del cloruro di potassio. Allorchè il precipitato non più aumenta, mercè un tappo di sughero si adatta all' apertura del vaso un cannello di sviluppo che si fa comunicare con un ordigno conveniente per condurre il gas nell' acido solforico, e poi sotto campane piene di mercurio. Si situa quindi il vaso nell' acqua calda, di cui a poco a poco s'innalza la temperatura fino a che il gas incomincia a svilupparsi. Il gas trasporta de' vapori di alcool, ma questi rimangono assorbiti dall' acido solforico. Il gas cloruro d' acetile ha odore particolare, analogo a quello delle cipolle; a — 17° si condensa in un liquido senza colore. Il gas ha un peso specifico di 2,166. Non è scomposto dalla scintilla elettrica, ed il potassio non vi ha azione al calor dell' ambiente; ma quando questi corpi si riscaldano insieme, emanasi fuoco ed ottiensi cloruro di potassio, carbone ed un sublimato cristallino che all' apparenza rassomiglia alla naftalina. Il gas è assorbito dall' alcool, ma l' acqua ne scioglie poco. Finora s' ignora in qual modo si comporta col gas ossigeno, col gas cloro, coll' etere, coll' idrato di potassa, con la barite, ecc. Secondo l' analisi di Regnault è composto di:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	38,00	4	38,91
Idrogeno	4,87	6	4,70
Cloro	57,03	2	56,33

Il suo atomo pesa 785,845. Lo specchietto seguente indica la maniera con cui si forma:

2 atomi di cloruro d' elaile	=	4 C + 8 H + 4 Cl
1 atomo di potassa	=	K + O
	=	4 C + 8 H + 4 Cl + K + O
1 atomo di cloruro d'acetile	=	4 C + 6 H + 2 Cl
1 atomo di acqua	=	2 H + O
1 at. di cloruro di potassio	=	2 Cl + K
	=	4 C + 8 H + 4 Cl + K + O

Calcolando, giusta l' analisi in centesimi, il contenuto di cloro in un volume del gas, si trova che forma esattamente $\frac{1}{2}$ volume di cloro allo stato di gas; l' altra metà è per conseguenza del gas acetile. Mezzo volume di gas cloro pesa 1,22015 e, sottraendo questo numero da 2,

166, peso d' 1 volume di gas cloruro di acetile, ottiensi 0,94585 per $\frac{1}{2}$ volume di gas acetile; quindi siegne che 1 volume di gas acitile pesa 1,8917. Questo risultamento può esser compruovato nel modo seguente:

2 volumi di vapor di carbonio	= 1,6856
3 volumi di gas idrogeno	= 0,2064
Condensati in 1 vol. di gas acetile	= 1,8920

Così il cloruro d' acetile è composto di volumi uguali di cloro e d' acetile, senza condensazione. Vedremo in appresso, che probabilmente v' è anche una combinazione di cloro e d'acetile proporzionale all' acido acetico.

Bromuro d' acetile. Se ne conoscono due, scoverti ed analizzati da Regnault.

Protobromuro d' acetile $\frac{4}{6}$ A Br2. Ottiensi allo stesso modo del composto clorurato corrispondente, ma non si può condurre il gas a traverso dell' acido solforico, il quale lo scomporrebbe; bisogna farlo passare a traverso d' una stretta ed alta colonna di acqua, poi sul cloruro di calcio, prima di raccoglierlo sotto le campane piene di mercurio. Il gas rassomiglia al cloruro, ma si condensa più facilmente, e si può ottenere allo stato liquido raffreddandolo in piccolo recipiente, circondato di mescolanza di sal marino e ghiaccio pesto. In questo stato forma un liquido senza colore, fluido, d' odor di cipolla, e d' una densità di 1,52. Bolle al di sotto di 0°. Il peso specifico del suo vapore è di 3,691. La sua composizione è:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	22,474	4	23,136
Idrogeno	2,923	6	2,833
Bromo	74,603	2	74,031

Il suo atomo pesa 1331,486. È composto di volumi uguali d' acetile e di bromo, senza condensazione.

1 volume di vapor d' acetile	= 1,8920
1 volume di vapor di bromo	= 5,3934
2 volumi di bromuro d' acetile	= 7,2854

la cui metà = 3,6427, numero che si approssima a quello trovato coll' esperienza.

Perbromuro d'acetile, $\frac{4}{6}$ A Br6. Ottiensi mescolando il bromuro precedente in istato liquido col doppio del suo peso o poco meno di bromo; otturando esattamente la boccia ed esponendola alla luce solare. La combinazione che si produce con questo mezzo non è così volatile, come l' altro bromuro, e contiene eccesso di bromo che se ne può togliere con lisciva di potassa. Quest' eccesso di bromo agisce

facilmente su la composizione del perbromuro, producendo uno sviluppo d'acido idrobromico. Il perbromuro forma un liquido senza colore, che va al fondo dell' acido solforico, e il cui punto d'ebollizione è superiore a 100°. All' apparenza rassomiglia talmente al cloruro d'elaile, che in sulle prime Regnault lo scambiò per bromuro d'elaile. È composto di:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	9,377	4	9,33
Idrogeno.	1,304	6	1,14
Bromo	89,319	6	89,53

Il suo atomo pesa 1810,65. Allorchè si espone il bromuro d'acetile a contatto del gas cloro secco, questo rimane assorbito, e formasi un liquido meno volatile, che Regnault considera come cloruro d'elaile, ma che evidentemente deve essere una mescolanza d' 1 atomo di perbromuro con 2 atomi di percloruro d'acetile, corpi che, come abbiam veduto, rassomigliano al cloruro d'elaile.

Ioduro d'acetile, $\frac{4}{6}$ A J2. Scoverto da Regnault. Ottiensi come i composti precedenti. È meno volatile di questi; non si svolge dall' alcool che tra i 50 e 60, e può raccogliersi in recipiente raffreddato. Passa simultaneamente un poco di gas elaile con piccola quantità di vapor di ioduro, ciò che sembra indicare che diverso in questo dalle combinazioni precedenti, il ioduro d'etile può soffrire simultaneamente varie specie di composizioni coll' idrato potassico. Il ioduro rassomiglia perfettamente al bromuro, ma non è così volatile come questo.

Regnault ha fatto varî sforzi per ridurre l' etile di queste combinazioni. Ha egli collocato il potassio nel bromuro liquido. Il potassio s' è circondato d'una crosta di bromuro potassico, in seguito di che la reazione è cessata. Il vapore del bromuro diretto sul ferro riscaldato, non ha reagito che ad una temperatura capace di scomporre l' acetile sviluppato, in carbone e gas carburi idrici.

Acido ipoacetoso, $\frac{4}{6}$ Ā. È l' acido che formasi dall' aldeide sotto l' azione dell' ammoniaca e del potassio e che, allo stato d'idrato, è isomerico coll' aldeide nel quale può esser trasformato. Noi possiamo ora determinare la sua composizione. Dee contenere:

Acetile	Carbonio	68,989	77,437
	Idrogeno.	8,448	
Ossigeno			23,563

Il suo atomo pesa 443,191. L' acido acquoso è composto di 79,758 acido e 20,242 acqua. Se il cloruro d'acetile è formato di 2 atomi di carbonio, 3 atomi d'idrogeno ed 1 atomo di cloro, e che questa combinazione è formata di volumi uguali di gas acetile e di cloro, bisognerà che 2 volumi di gas acetile si combinino con 1 vo-

lume d' ossigeno e che per conseguenza l' acido ipoacetoso sia formato di 2 atomi d' acetile ed 1 atomo d' ossigeno, ciò che per la composizione, lo ravvicina all' acido ipofosforoso. Si prova nel modo seguente che i suoi principii constitutivi allo stato gassoso debbonsi trovare in questa relazione :

1 volume di gas acetile	= 1,8970
1/2 volume di gas ossigeno	= 0,5513
1 volume d' acido ipoacetoso	= 2,4433

Da ciò si scorge che in questo, come nei corpi inorganici (1), e nella combinazione dell' etilo con l' ossigeno, 2 volumi dell' uno de' gas si combinano con un volume dell' altro e si condensano da 3 volumi a 2. Ora se 1 volume d' acido ipoacetoso si combina senza condensazione con 1 volume di vapor d' acqua, ottiensi nel seguente modo il peso specifico dell' acido ipoacetoso acquoso, isomerico coll' aldeide.

1 volume di vapor d' acido ipoacetoso	= 2,4433
1 volume di vapor d' acqua	= 0,6202
2 volumi d' acido ipoacetoso acquoso	= 3,0635

Ciò equivale per 1 volume a 1,53175, numero che è stato di sopra indicato pel peso specifico del vapor d' aldeide determinato coll' esperienza (2). Dal che segue che la formola dell' acido ipoacetoso dee essere $2\,C^2\,H^5 + O = C^2{}_2\,H_2{}^3 + O$.

Non conosciamo finora altri sali di quest' acido, tranne quelli a basi di potassa e di ammoniaca. Non si è ancora tentato di combinar l' acido con altre basi per via di doppie scomposizioni; il solo ossido d' argento n' è eccettuato, il quale, per altro dà un sale doppio. Questi sali riproducono l' aldeide allorchè si mescolano con gli acidi acquosi; proprietà che li fa facilmente riconoscere.

Ipoacetito di potassa, $\dot{K}\,\frac{4}{6}\,\dot{A}$ Producesi allorchè si fa riscaldar dolcemente il potassio coll' aldeide. In questa operazione, svolgesi gas idrogeno in abbondanza, e il sale forma coll' aldeide rimanente un liquido sciropposo, il quale, nel vòto, disseccasi in un sale bianco. Questo sale non si colorisce all' aria.

Ipoacetito d' ammoniaca, $N_2 \cdot H_2 4\ 46\dot{A}$, *Aldeide-ammonico*. Scoverto da Dobereiner; analizzato e studiato da Liebig. Si prepara distillando a mite calore una mescolanza di 6 parti d' alcool di 80 centesimi con

(1) Nel vapor d' acqua, nel gas acido carbonico, nel gas idrogeno solforato, nel gas deutossido d' azoto e nell' acido ipocloroso.

(2) Abbiam veduto che il peso specifico s' accorda anche con un' altra maniera di considerare la composizione. Debbo in conseguenza notare che quelli pesi specifici di corpi gassosi non dimostran mai il modo di associazione dei principi constitutivi, ma soltanto di condensazione. Questo potendo talvolta variare nelle diverse maniere d' associazione, i pesi specifici servono in questi casi a pruovare che la combinazione non risulta da una associazione che non s' accorda col peso specifico del corpo allo stato gassoso.

6 parti di acido solforico, 4 parti di acqua, e 6 parti di perossido di manganese ben polverizzato. La storta dee esser molto grande per tenere il triplo della mescolanza. Si raccoglie il prodotto in un recipiente circondato di ghiaccio. Quando non più si gonfia la massa nella storta, si toglie il liquido stillato, per rettificarlo a due riprese sul cloruro di calcio. Di questa maniera si ottiene finalmente un liquido che quasi non è che aldeide imbrattato d' un poco d' alcool, d' acqua e di etere, e si satura col gas ammoniaco. Si separano subito dei cristalli che si lavano coll' etere. Dopo di averli disseccati all' aria sono perfettamente puri.

L' aldeide-ammonico cristallizza in romboidi acuti di un volume molto considerevole, senza colore, trasparente e di grande lucentezza i quali hanno un poter refrangente molto forte, si riducono facilmente in polvere ed emanano odor di terebintina. Questi cristalli si fondono tra 70° ed 80°, e distillano senza alterazione a 100°. Riscaldati all' aria rimangono un residuo bruno e resinoso. Sono infiammabili ed ardono con fiamma gialla. I cristalli si abbrunano a poco a poco all' aria ed in vasi ben chiusi, prendendo un odor di penne bruciate. La miglior maniera di conservarli è quella di metterli sotto uno strato di etere puro; ma a lungo andare anche si alterano. Si sciolgono nell' acqua in tutte le proporzioni, producendo un liquore alcalino. L' alcool li scioglie più facilmente a caldo che a freddo. Son solubili nell' acetale e nell' etere acetico. Son pochissimo solubili nell' etere, di guisa che se si aggiunge dell' etere ad una soluzione nell' alcool, nell' etere, ottengonsi con una lente evaporazione in cristalli regolari, molto voluminosi.

Il nitrato d' ammoniaca produce in una soluzione concentrata d' aldeide-ammonico un precipitato, solubilissimo nell' acqua, insolubile nell' alcool, e che contiene dell' acido ipoacetoso, dell' acido nitrico, dell' ossido d' argento, ammoniaca e dell' aldeide. Allorchè si scioglie il precipitato nell' acqua e si riscalda il liquore, la metà dell' argento si precipita allo stato metallico e si sviluppa una gran quantità d' aldeide e d' ammoniaca. Secondo l' analisi di Liebig, questo sale contiene $16 C + 44 H + 6 N + 13 O + 2 AgO = AgO N_2 O^5 + 2 N_2 H_6 4O \frac{4}{6} AO + AgO \frac{4}{6} (AO)^2 + 2 H_2 O$. È possibile che il sale abbia una composizione diversa da quella testè indicata.

Acido acetoso, $\frac{4}{6}\ddot{A}$, *acido aldeidico*. È l' acido che formasi quando si riscalda dell' ossido d' argento nell' aldeide; rimane nella soluzione in combinazione coll' ossido metallico. Facendo passare una corrente d' idrogeno solforato in questo liquore, si precipita l' argento e si ottiene un liquido specchiatamente acido, che è l' acido acetoso puro mescolato con molta acqua. In questo stato fa rosso il tornasole ed ha un sapore acido e piccante, e neutralizza gli alcali e gli ossidi metallici. Intanto non si è giunto a preparare i suoi sali in istato di purezza. Quando si vogliono svaporare le soluzioni de' sali alcalini, alla prima impressione del calore l' abbrunano, e l' acido trasformasi in acido acetico e in un corpo analogo alla resina d' aldeide. Svaporate nel vòto prendono un color giallo. Trattate a freddo coll' acido sol-

forico, questi sali anncriscono, ed emanano odore irritante gli occhi. Allorchè si tratta una soluzione d' acetato di barite col nitrato d'argento o di mercurio, si separa col calore, dell'argento o del mercurio, metallici, senza che vi sia effervescenza, la soluzione contiene allora dell'acetato di barite puro. La reazione permette di stabilire con bastevole certezza la composizione dell' acido acetoso. L' aldeide riscaldato con l' ossido d'argento produce un sale d' argento solubile, ripristinando una porzione dell' ossido allo stato metallico, si può supporre senza commettere errore, che questo nuovo sale d' argento cotenga un atomo d' ossido d' argento. Trattando la soluzione di questo sale d' argento coll' acqua di barite, in modo da precipitarne tutto l' ossido d' argento, e riscaldando il precipitato nella soluzione del sale di barite novellamente formatosi, l' ossido d' àrgento si ripristina intieramente, ed ottiensi dell' acetato neutro di barite. In quest' ultimo l' ossigeno della base sta a quello dell' acido : : 1 : 3; ma 1 di questi 3 atomi d' ossigeno era combinato con l' argento nell' acetito, ed è stato abbandonato dall' argento nella trasformazione dell' acido acetoso in acido acetico. Nella formola $C^4 H^6 O^3$ esprimendo la composizione dell' acido acetico anidro, bisognava che l' acido acetoso fosse rappresentato da $C^4 H^6 O^2$, o che fosse composto del modo seguente.

				Atomi
Acetile	Carbonio . . .	56,29	63,18	2
	Idrogeno . . .	6,89		
Ossigeno.			36,82	2

Il suo atomo pesa 543,191, la sua capacità di saturazione 18,41 o la metà del suo quantitativo d' ossigeno.

Come è probabilissimo che l' acido che si produce col contatto de' vapori d' etere con un fil di platino incandescente, è lo stesso acido, riferirò in questo luogo quel che ne sappiamo. È stato per la prima volta descritto da Daniell che gli ha dato i nomi *d' acido lampico* e *d' acido eterico*.

Allorchè si fissa un fil di platino d' una certa spessezza e ravvolto a spira sopra il lucignuolo d' una lampana alimentata dall' alcool o dall' etere, e che si spegne la lampana quando il filo è incandescente, questo continua ad esser rosso ne' vapori di alcool o di etere, mescolati all' aria. Al di sopra della lampana si nota un odor particolare, che provoca le lagrime. Dal nome dell' inventore, questa lampana dicesi *lampana senza fiamma di Davy*. Se si capovolge allora sulla lampana un ordigno atto a condensare i vapori che si sviluppano, ottiensi un liquido acido, che indipendentemente dall' acido lampico, contiene dell' acido formico, dell' acetato d' ossido d' etilo e neutro e basico (*acetale*), dell' aldeide, la maggior parte però del quale, come si riconosce all' odore è trasportata dall' aria, dall' alcool o dall' etere non iscomposto, e dall' acqua. Come si produce dell' aldeide coll' aceto, si scorge che il grado d' ossidazione intermedio dell' acetile dicesi trovar anche tra i prodotti.

Dopo di avere raccolto in questo modo una sufficiente quantità di liquido acido, Danniell lo riscaldò dolcemente per isvaporar tutto l'alcool e l'etere, ed ottenne un liquido sena colore, acido, d'un peso specifico di 1,015, dotato d'odor piccante, irritante fortemente gli occhi ed il naso, e di sapor particolare acido ed abbruciante. Quest'acido ha in sommo grado la proprietà di ripristinare talune soluzioni metalliche; allorchè si versa in una soluzione neutra di platino, ripristina il metallo con isvolgimento di gas, così violento, che la massa viene slanciata spesso al di fuori; l'oro in dissoluzione ne rimane del pari ripristinato allo stato metallico; riduce i sali mercurici allo stato di sali mercurosi, ed aiutato dal calore precipita l'argento metallico dalle soluzioni de' sali argentici. Col perossido di manganese, esso emana acido carbonico. Lo sviluppo di quest' acido dimostra nondimeno che l'acido ottenuto seguendo questo metodo contiene dell' acido formico, la cui presenza è stata posteriormente anche indicata da Connell. Daniell ha fatta un' analisi del suo acido, ma deesi ritenere aver egli adoperato un acido acquosissimo, atteso che il quantitativo d'idrogeno giunge al 1/3 del carbonio, ciò che proporzionatamente aumenta la quantità d'ossigeno.

Posteriormente egli credè trovare che quest' acido non era, esattamente parlando che l'acido acetico combinato con un corpo estraneo che gli impartiva la proprietà di ripristinare i sali metallici. Ciò che ha dato luogo a questo modo di vedere è il seguente. Preparando per caso l'acido lampico col nitrito d'ossido d'etilo, ha ottenuto, oltre l'acido liquido, un sublimato resinoide, aderente al capitello e che possedeva questo potere ripristinante. Il corpo resinoso era resina d'aldeide, che descriveremo in prosieguo. Esso conteneva dell' azoto, probabilmente perchè era formato dall' ammoniaca a scapito dell' azoto dell' acido nitroso.

Le sperienze intanto di Danniell su la combinazione dell'acido lampico con le basi salificabili mostrano che indipendentemente dagli acidi acetico e formico, conteneva un acido diverso da questi. La sua analisi del sale sodico s' accorda molto con la composizione teoretica dell' acetito sodico. Quella del sale baritico indica la presenza di gran quantità d'acido acetico.

I *lampati* si preparano sciogliendo i carbonati nell' acido lampico. Hanno sapor piccante particolare, e bruciano prima con fiamma come i solfovinati, in seguito di che si consumano senza fiamma, come carbone. Il *lampato potassico* cristallizza difficilmente in prismi senza colore, che attraggono l'umidore dell' aria. Il sale *sodico* cristallizza anche più difficilmente, giacchè è pure più deliquescente del sale potassico. Il sale *ammonico* si abbruna durante l'evaporazione, e già si volatilizza al di sotto di 100° spandendo odor di materie animali bruciate. Il sale *baritico* cristallizza in aghi che attraggono l'umidore dell' aria. Il sale *calcico* è deliquescente. Il sale *magnesico* ha sapor dolcigno, astringente. Il sale *piombico* si deposita in cristalli senza colore, inalterabili all'aria. I sali *ferrici* son coloriti in rosso di sangue dal lampato potassico. Il *lampato rameico* si scioglie nell'acqua che ne riman colorita in azzurro, e cristallizza in romboidi azzurri. La soluzione nel farla bollire deposita gran quantità d'un precipitato rosso.

L'*ossido mercurico* scompone l'acido lampico producendo dell'acetato mercuroso. L'*ossido argentico* si scioglie in piccola quantità nell'acido lampico; quando si riscalda la soluzione, che è verdiccia, si precipita dell'argento metallico.

Da che sono state pubblicate le sperienze su l'acido acetoso Connell ha cercato di dimostrare con esperienze che l'acido lampico è principalmente composto d'acido acetico e d'acido formico. Queste sperienze dimostrano in modo incontrastabile che v'è dell'acido formico, poichè nella ripristinazione de' sali argentici, ec. si sviluppa del gas acido carbonico; ma non dimostrano che l'acido acetico ottenuto, non sia il prodotto d'una ossidazione consecutiva dell'acido acetoso, e per conseguente la quistione rimane ancora indecisa.

Acido acetico, $^{4}_{6}\dddot{A}$. Si forma allorchè gli acidi precedenti si ossidano all'aria, o a scapito degli ossidi. Abbiam veduto trattando dell'acetato d'ossido d'etilo, che potevasi dedurre il peso specifico del vapore d'acido acetico, dal peso specifico del vapore di questa combinazione. A qual proposito vedemmo, che 1 volume di vapor d'acido acetico era composto di:

1 volume di vapore d'etilo	= 1,8910
1/2 volume di gas ossigeno	= 1,6339
	3,5459

Ma questa quantità non è che la metà dell'acido acetico che satura 1 atomo di base contenente 1 atomo d'ossigeno. Per conseguenza il vapor d'acido acetico è formato di 2 volumi d'acetile e 3 volumi di gas ossigeno, condensati a 2 volumi, del pari, come abbiam veduto, che nell'acido ipoacetoso, 2 atomi d'acetile son combinati con tre atomi d'ossigeno, e che la formola di quest'acido è $2 C^2 H^3 + 3O = C_2^2 H_2^3 + 3 O$.

Se si considera come composto d'acido ipoacetoso e d'ossigeno contiene:

1 volume d'acido ipoacetoso	= 2,4433
1 volume di gas ossigeno	= 1,1026
condensati in 1 volume	= 3,5459

L'etile e l'acetile offrono due serie di combinazioni nelle quali un radicale composto fa perfettamente l'uffizio di un corpo semplice inorganico. È molto agevole il comprendere che altre combinazioni organiche debbon presentare fenomeni somiglianti, quantunque non possiamo metterla in mostra, come possiam farlo pe' due corpi precedenti. Abbiam veduto la maniera con cui si è procurato di metter sotto una identica legge la composizione degli acidi grassi, del sevo, ed in generale del grasso animale. Vi passa intanto tra gli ossidi organici che abbiamo studiati finora, e, per esempio, lo zucchero la gomma, ecc. una differenza determinata, che consiste in questo, che l'atomo de' primi contiene da 1 a 3 atomi d'ossigeno, e che questi gradi di combinazione corrispondono a quelli che si presentano nei com-

posti inorganici. L'acido mucico contiene 7 atomi d'ossigeno, come taluni acidi minerali. Lo zucchero conterrebbe al contrario 11 atomi d'ossigeno, se si dovesse considerare come ossido d'un radicale organico. Per conseguenza la composizione dello zucchero appartiene ad un'altra classe di combinazioni che non si possono riunire con le precedenti. Intanto non conosciamo ancora nè la natura dello zucchero, nè quella dei corpi composti della stessa maniera, per quanto crediamo di ben conoscere il suo peso atomistico e la sua composizione elementare. Di vero, la natura inorganica, ci offre proporzioni somiglianti ne' sali composti, ciascuno atomo de' quali contiene anche un maggior numero di atomi d'ossigeno dell'atomo dello zucchero, ma non è affatto stabilito, che a somiglianza di questi sali, lo zucchero possa esser considerato come composto di vari ossidi. Parecchi chimici han proposto di considerare lo zucchero di canna come una combinazione di 2 atomi d'ossido d'etilo, 4 atomi d'acido carbonico ed 1 atomo di acqua; lo zucchero di uva come la stessa combinazione contenente 3 atomi di acqua dippiù; ma come abbiam veduto che probabilmente esiste un simile bicarbonato d'ossido d'etilo, che forma de' sali doppî con altre basi, ma che ha così poca stabilità che basta l'acqua per iscomporlo; possiamo ammettere che lo zucchero contiene questo corpo, ma solamente che è isomerico con esso, ciò che ci fa ricader nell'ignoto.

Resina d' aldeide. Questo corpo è il prodotto della scomposizione dell'aldeide con gli alcali caustici, col concorso dell'acqua. Si forma anche quando si espone una soluzione alcoolica di potassa all'azione dell'aria. Finora s'ignora la spezie di scomposizione che soffre l'aldeide trasformandosi in questo corpo; si sa solamente che quest'ultimo non è il solo prodotto che risulta da quest'azione.

Nel distillare una mescolanza di 1 parte d'aldeide e 4 parti di acqua coll'idrato di calce o di potassa, distilla un liquido infiammabile, solubile nell'acqua, d'odor spiritoso, irritante vivamente gli occhi. Nella storta si osserva sopra il liquido alcalino, una massa molle, giallo-bruniccia, che si scioglie facilmente nell'alcool o in diluita soluzion di potassa, e n'è precipitata dagli acidi, o quando si svapora il liquore.

Questa resina sembra soffrire all'aria una continuata scomposizione; e perciò è difficile procurarsela in istato di purezza. Polverizzata e riscaldata a 100° emana odor disaggradevole di sapone, e talvolta spontaneamente s'accende.

Riscaldando l'aldeide con una soluzione alcoolica d'idrato di potassa, se si precipita coll'acqua la resina che si è prodotta e si lava coll'acqua, essa si scioglie con un color bruno carico; precipitata dalle sue soluzioni nella potassa coll'acido solforico allungato, è perfettamente insolubile nell'acqua e privata d'una parte della sua solubilità nell'alcool e nell'etere. La resina precipitata coll'acqua dalla sua soluzione alcalina si è trovata composta di 65,678 di carbonio; 7,083 d'idrogeno 27,2387 d'ossigeno. La resina precipitata coll'acido solforico allungato e purificata sciogliendola nello spirito di vino e svaporando la soluzione a bagno-maria sino a secchezza, ha somministrato 73,345 di carbonio, 7,7590 d'idrogeno e 18,896 d'ossigeno.

Allorchè si brucia dell' etere nitrico nella lampana senza fiamma, si deposita sul filo di platino e nell' ordigno adoperato per la condensazione de' prodotti, una sostanza resinosa, d' un giallo chiaro che arde con cigolio e scintillazione, e rimane un residuo di carbone. Questa resina è solubilissima nell' acqua e nell' alcool, e poco solubile nell' etere. La soluzione nell' acqua ha sapore amaro, astringente, disaggradevole, dà odor d' ammoniaca e fa rossa la carta di curcuma; mescolata e riscaldata co' sali d' argento, di platino e di mercurio, precipita i metalli allo stato regoliforme. Questo corpo è forse una combinazione d' ipoacetito o d' acetito d' ammoniaca con la resina d' aldeide. In questa ipotesi la sua azione ripristinante dipende dall' acido del sale d' ammoniaca.

Scomposizione dell' alcool e dell' etere coi corpi alogeni, e prodotti di questa scomposizione.

Allorchè si satura l' alcool allungato, per esempio l' alcool a 66 centesimi, col gas cloro, si unisce il liquore con 5 a 6 parti di acqua e si distilla la mescolanza; ottiensi per prodotto una mescolanza d' alcool, d' aldeide, di cloruro d' etilo, e di acido idroclorico. La prima azione del cloro consiste in formare dell' acido idroclorico con 4 atomi d' idrogeno di 2 atomi di alcool, mentre rimane dell' aldeide de; ma quest' acido idroclorico reagisce anch' esso sull' alcool e produce cloruro d' etilo. L' aldeide forma la maggior parte del prodotto. Rettificando questo sul cloruro calcico, si può purificare in modo da farlo servire alla preparazione dell' aldeide puro, per mezzo della trasformazione in sale d' ammoniaca.

Fenomeni diversi si manifestano quando si tratta l' alcool concentrato con eccesso di cloro, o, ciò che val lo stesso, coll' acido idroclorico e perosido di manganese. In questa circostanza, producesi un liquido etereo, che gli antichi chimici hanno indicato col nome di *etere clorato pesante* (Schwerer Salzaether) ma che non è se non mescolanza di varî liquidi eterei, e contiene principalmente dell' acetato d' ossido d' etilo con un poco di cloruro d' etilo e di clorale, la cui descrizione sarà fatta più avanti. Credo intanto dover riferire la preparazione dell' etere clorato pesante, non che le proprietà che ha quest' etere, poichè si è considerato e descritto come un etere particolare ne' Trattati di Chimica.

Etere clorato pesante. Secondo le antiche ricette si ottiene riscaldando in ordigno distillatorio una mescolanza di 10 parti di alcool, 10 d' acido solforico, 13 di sal marino, e 6 di buon manganese; unendo il prodotto della distillazione coll' acqua, e lavando l' etere che si è separato, prima con un poco di acqua alcalina, poi con acqua pura. Liebig indica il metodo seguente: si aggiungono 2 volumi di acqua all' alcool saturato a freddo col cloro, e si distilla tal mescolanza sul perossido di manganese, senza separarne prima il corpo oleaceo, che si precipita coll' acqua. L' ossido di manganese si scioglie nel liquore acido e lo colora in verde carico, ma dopo qualche tempo questo si riscalda considerevolmente e prende un color bruno. A quest' epoca fa mestieri raffreddare il vaso in cui si fa la mescolanza. La

temperatura s' innalza talvolta a segno che può avvenire accensione ed anche esplosione. Cessata ogni reazione s' incomincia la distillazione. Distilla prima dell' acqua, dell' alcool, dell' etere acetico ed al di sotto di questi liquidi si deposita uno strato oleaceo, che si lava coll' acqua. Questo liquido oleoso è l' etere clorato pesante. Allorchè il residuo nella storta incomincia a disseccarsi, verso la fine dell' operazione si osservano nel collo della storta de' cristalli di $C_2 Cl_2^5$. Ottenuto con questo mezzo l' etère clorato pesante è senza colore, di odor aromatico e senza reazione su i colori vegetali. Posto a contatto coll' acido solforico concentrato, si annerisce svolgendo dell' acido idroclorico. Il suo punto di ebollizione è tra 112° e 125° c. La sua densità è di 1,227. L' alcool lo scioglie in ogni proporzione. Trattato coll' idrato di potassa si scompone, riscaldandosi molto; il prodotto che distilla è un altro corpo clorato, di consistenza oleosa, che bolle a 104° e la cui densità è di 1,074. La potassa ritiene una materia bruna resinosa.

Allorchè si sottomette dell' alcool anidro ad una corrente di gas cloro, fino a che non formasi più acido idroclorico, ottengonsi varî prodotti, ma principalmente un liquido oleaceo, volatile, descritto da Liebig e da lui chiamato *clorale* da cloro ed alcool. Verso il termine dell' operazione fa d' uopo innalzar gradatamente la temperatura. Vedremo in prosieguo che il liquido ottenuto è una combinazione di cloruro d' ossido di carbonio col cloruro del radicale dell' acido formico.

Clorale, $\frac{2}{2}$ F Cl_2 + 2 $\dot{C}$ Cl_2. Per prepararlo si pratica come qui appresso. Si svolge del cloro da un apparato spazioso, perchè lo sviluppo del gas dee esser continuato per lungo tempo, e che perciò deesi aggiungere a poco a poco gran quantità d'acido idroclorico. Per privare il gas di acqua e di acido idroclorico che trasporta, si fa prima passare per un lungo cannello in un vaso intermedio, nel quale si raffredda, poi si diriga sul cloruro calcico fuso, donde si conduce nell' alcool anidro contenuto in un piccolo matraccio o in una storta, che si possa riscaldare. L' acido idroclorico che in questa esperienza si forma, si dirige o in un camino che tiri bene, o nell' aria libera, senza questa precauzione, la gran quantità di gas che si produce obbligherebbe d' interrompere il lavoro. Il cloro gassoso è facilmente assorbito dall' alcool. Vi si fa andare quanto più rapidamente è possibile. Si riscalda dolcemente l' alcool, quando incomincia ad ingiallire; con questo mezzo il colore si dissipa e si svolge del gas acido idroclorico in abbondanza. Si continua di farvi andare il gas con rapidità, e si accresce gradatamente la temperatura per favorire l' assorbimento. L' operazione è terminata quando il cloro traversa il liquido quasi bollente senza che sia assorbito. Per convertire in clorale 200 grammi di alcool, fa d' uopo farvi passare una corrente continuata di cloro per 12 a 15 ore. Ottiensi un liquido oleaceo e pesante, che spesso si rapprende in massa cristallina col raffreddamento (idrato di clorale. Si fonde questa massa a mite calore e s' introduce in una boccia ben chiusa, contenente 2 a 3 volte il suo volume d' acido solforico concentrato. Dopo di aver ben mescolati i due liquidi, si riscalda dolcemente a bagno-maria; il clorale impuro si raccoglie allora alla superficie dell' acido solforico come un olio limpido; dopo di a-

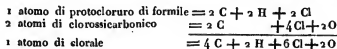
verlo decantato si mantiene per qualche tempo in bollimento per iscacciarne l' acido idroclorico libero e l' alcool, poi si priva dell' acqua che contiene ancora, distillandolo con altrettanto il suo volume d' acido solforico concentrato. Il liquido che allora distilla è clorale non contenente più se non un poco d' acido idroclorico, che si tòglie rettificandolo su la calce recentemente spenta e calcinata al rosso. Si sospende la distillazione quando la calce nella storta non è più coverta di liquido. Bisogna evitare l' uso di qualunque eccesso di calce, in contrario, verso la fine dell' operazione può avvenire che la calce scompone il clorale gassoso con ignizione, e produca delle sostanze volatili di composizione differente che si mescolano al liquido distillato. Usando questa precauzione, ottiensi il clorale perfettamente puro.

Il clorale è un liquido oleaceo, abbastanza fluido, senza colore, grasso al tatto, di odor penetrante disaggradevole, che provoca le lagrime; il suo sapore è prima grasso, poi caustico; produce su la carta una macchia, che subito dopo sparisce. La sua densita a 18° c. è di 1,502. Il peso specifico del suo vapore è di 5,13. Dumas ha trovato numerí differenti compresi tra quest' ultimo e 4,986. Bolle a 94° e distilla senza alterazione. Si scioglie con facilità ed in abbondanza nell' acqua, specialmente quando questa è calda. La soluzione emana odor di clorale, è senza sapore, non reagisce a modo degli acidi, e non è precipitata dal nitrato d' argento. Il clorale scioglie, per quanto sembra senza alterazione, lo zolfo, il fosforo ed il iodo coll' aiuto del calore. La soluzione di iodo ha un bel color rosso porpora. S' indicheranno in appresso i cambiamenti che soffre coll' acqua e coll' alcool.

È stato analizzato per la prima volta da Liebig, che non vi ha trovato idrogeno. Posteriormente l' ha esaminato Dumas, ed i risultamenti che ne ha ottenuti sono stati inseguito confermati da Liebig. Dumas ha trovato:

	Risultamenti dell' esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	16,61	4	16,561
Idrogeno	0,79	2	0,676
Ossigeno	11,00	2	10,833
Cloro	71,60	6	71,930

Il suo peso atomistico è 1846,180. Si era creduto che questi princìpi non potevano essere aggruppati in modo verosimile. Si possono intanto riunir come siegue, in conformità dell' esposto di sopra:


1 atomo di protocloruro di formile $= 2\,C + 2\,H + 2\,Cl$
2 atomi di clorossicarbonico $= 2\,C + 4\,Cl + 2\,O$
1 atomo di clorale $= 4\,C + 2\,H + 6\,Cl + 2\,O$

Il suo vapore è formato di:

2 volumi di gas clorissicarbonico	$= 3{,}43800$
1 volume di gas protocloruro di formile	$= 1{,}67605$
Condensati in 1 volume di clorale	$= 5{,}11405$

Il calcolo seguente conferma l'esattezza di questo peso:

1 volume di gas formile	$= 0{,}9116$
1 volume di gas cloro	$= 2{,}4405$
2 volumi di protocloruro di formile	$= 3{,}3521$
Ciò che fa per un volume $\frac{3{,}3521}{2}$	$= 1{,}67605$

Il peso ottenuto da Dumas ha dato all'incirca il medesimo risultamento. Così il clorale è composto sopra 100 parti di 32,773 di protocloruro di formile e di 67,227 di cloruro di ossido di carbonio, composizione che può rappresentarsi con la formola $\dot{\dot{}} F\ Cl_2 + \ddot{C}_2\ Cl_2{}^2$.

Allorchè si sostituisce il protocloruro di formile col carbonato d'ossido d'etilo; ottiensi l'etere clorossicarbonico di Dumas.

Come risulta da quanto precede che il cloruro d'ossido di carbonio forma delle combinazioni deffinite con altri corpi, reputiamo esser questo il luogo di presentare talune considerazioni sul radicale di questo composto. È un fenomeno straordinarissimo la combinazione del cloro con un ossido composto, di maniera che non possa farsi tra i suoi elementi una permutazione analoga a quella che si osserva nella sua combinazione con gli ossidi basici. L'ossido di carbonio fa per conseguenza un uffizio diverso in questa combinazione, e la necessità dell'influenza della luce solare per la sua combinazione col cloro, sembra anche indicare la necessità d'una permutazione de' suoi atomi per la produzione del cloruro d'ossido di carbonio. Noi ammetteremo almeno per ipotesi che il corpo $\ddot{C}_2$, differisce di due atomi d'ossido di carbonio. Ciò posto, paragonandolo con altri corpi, si trova che è, per rispetto all'acido ossalico, ciò che il benzoile è all'acido benzoico; che a semiglianza del benzoile, si combina con un atomo d'ossigeno per formare un acido, con un atomo doppio di cloro per produrre un cloruro, con un atomo doppio d'amide per produrre una combinazione d'amide, e che ottengonsi così dell'acido ossalico, del cloruro d'ossido di carbonio, e dell'ossamide, del pari che col benzoile si forma dell'acido benzoico, del cloruro di benzoile e del benzamide. Forse operando convenientemente potrebbesi riuscire a surrogar nel composto di che si tratta, il cloro col iodo, col bromo e con lo zolfo, come osservasi pel cloruro di benzoile.

Prima di proseguire queste considerazioni dobbiam dare un nome al corpo ipotetico $\ddot{C}_2$. Noi lo chiameremo *ossalile*. Dietro ciò il cloruro d'ossido di carbonio è cloruro d'ossalile $= \ddot{C}_2\ Cl_2{}^2$, l'ossamide è amide d'ossalile $= \ddot{C}_2 + N_2\ H_2{}^2$; e l'urea può essere dell'amide d'ossalile $= \ddot{C}_2 + 2\ N\ H_2{}^2$. L'acido ossalico è $= \ddot{C}_2 + O$. Reca

maraviglia di trovare che un acido composto di carbonio e d' una minor quantità d' ossigeno di quello che trovasi nell' acido carbonico ha proprietà elettronegative fortissime, mentre l' acido carbonico è uno degli acidi più deboli. Se l' ossalile differisce dall' ossido di carbonio, può essere più elettronegativo del carbonio, e questo singolare andamento di maggiore affinità dell' acido ossalito si spiega più facilmente. La presenza di 2 atomi di carbonio nell' acido ossalico non permette di rendersene conto, giacchè se questa spiegazione fosse conforme alla verità, bisognerebbe che l'acido iposolforico $= 2\,S + 5\,O$ fosse più potente dell' acido solforico $= S + 3\,O$, e l' acido iposolforoso $= 2\,S + 2\,O$ più energico dall' acido solforoso, ciò che, come si conosce, non avviene. Tutte queste circostanze determinano ad affiggere al corpo $\ddot{C}_2$, un significato diverso di quello d' un atomo doppio d' ossido di carbonio. È possibile che il corpo $\ddot{C}_2$, nello stato in cui lo denominiamo ossalile, entra nella composizione di varî corpi organici i quali, all' analisi non lo somministrano se non allo stato di carbonio e d' ossigeno; e ci lasciano nell' ignoranza sulla sua maniera di essere. Tuttavia, adoperando il nome di ossalile, non pretendo che queste idee sieno giunte al grado di maturità necessaria, per introdurre questa denominazione nella scienza. Non v' ha se non la conoscenza di varî corpi analoghi all' ossalile ed al benzoile che possa condurre ad idee in qualche maniera certe e precise. Del rimanente è molto probabile che vi son varî corpi di questa specie. Se ne trovano anche esempî nella natura inorganica. Infatto, abbiam veduto, trattando del perossido di manganese e dell' acido manganico, che il primo di questi composti aveva la proprietà posteriore d' un metallo fortemente elettronegativo, e che, per la sua composizione era relativamente all' acido manganico, ciò che l'ossalile è rispetto all' acido ossalico. Ritorniamo al clorale.

Clorale ed acqua, *idrato di clorale*. Il clorale a contatto con piccola quantità di acqua vi si combina inseguito dell' agitazione con emanazion di calore. Alcuni istanti dopo, la combinazione, che è formata d' 1 atomo di clorale e di 2 atomi di acqua, si rapprende in massa cristallina, senza colore, semi-trasparente e formata di aghi che si ridisciolgono in una maggior quantità di acqua. Svaporando questa soluzione nel vôto a fianco ad una coppa ripiena d' acido solforico, anche concentrato, non le toglie l' acqua combinata. Dietro le sperienze di Dumas, il vapore di questo idrato ha una densità di 2,76. Se questo corpo risulta di

1 volume di vapor di clorale	$= 5{,}1140$
e di 1 volume di vapor d' acqua	$= 0{,}6202$
condensati a 2 volumi d' idrato	$= 5{,}7342$
1 volume di questo idrato peserà	$\frac{5{,}7342}{2} = 2{,}8671$

Contiene 10,817 per 100 di acqua ed 89,186 per 100 di clorale. Allo stato secco si conserva senza alterazione; ma quando è sciolto nell' acqua a poco a poco si trasforma, secondo Liebig, in un

corpo polveroso, insolubile nell'acqua. L'acido solforico concentrato gli fa soffrir questo cambiamento all'istante. Il clorale anidro lo soffre quando si tratta con un acido alquanto acquoso. Ed è perciò che l'acido che si usa per purificare il clorale dee essere privo di qualunque eccesso di acqua. L'acido solforico produce tanto più rapidamente questa trasformazione, per quanto più lungo tempo è stato conservato l'idrato di clorale. Si lava diligentemente la polvere e si fa seccare. Non è cristallina ed ha leggiero odore di etere. Non si scioglie nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. L'acqua bollente ne scioglie una piccola quantità e diventa acida, il che pruova che questo fenomeno è effetto d'una scomposizione. Questo corpo è volatile; distilla tra 150° e 250°, senza fondersi precedentemente. Il prodotto della distillazione è liquido, ma dopo qualche tempo si coagula. Secondo Liebig, il prodotto coagulato è lo stesso corpo di quello sottoposto alla distillazione; secondo Dumas questo prodotto è dell'idrato di clorale. Dumas ha trovato coll'analisi che la sua composizione è:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	17,75	12	17,62
Idrogeno	1,10	8	0,96
Ossigeno.	13,41	7	13,44
Cloro.	67,74	16	67,98

Per rendersi ragione di questa composizione Dumas ammette che 3 atomi di clorale han perduto 2 atomi di cloro, assorbendo 1 atomo di acqua. Le sperienze non indicano ciò che se ne è fatto del cloro. Dumas indica che il corpo di che si tratta soffre per parte della potassa la medesima scomposizione del clorale e dà in questa scomposizione i medesimi prodotti, ciò che per altro non si accorda affatto col citato cambiamento nella composizione.

Clorale ed idrato di potassa. Allorchè si scioglie il clorale nell'acqua, si unisce la soluzione coll'idrato di potassa, di soda, di calce o di barite e si distilla la mescolanza, passa coll'acqua un liquido oleacco, e l'alcali che rimane nella storta si combina coll'acido formico. Non si formano altri prodotti, oltre l'acido formico e questo liquido oleaceo. È facile di spiegare ciò che avviene in questa operazione. Il corpo $\ddot{C}_2$ si còmbina coll'idrato di potassa, ed il formile ritiene tutto il cloro. Il C_2 O_2 nell'unirsi con un atomo di acqua H_2O contenuto nell'idrato, produce l'acido formico C_2 H_2 O_3 che si porta su la base. Il protocloruro di formile $= C_2 H_2 + Cl_2$ si combina con 2 atomi doppî di cloro e produce del percloruro di formile $= C_2 H_2 + 3 Cl_2 = \overset{2}{\ddot{}}F\ Cl_2{}^3$, che sarebbe acido formico se il cloro fosse sostituito da un numero uguale d'equivalenti di ossigeno. Allorchè si tratta il cloruro d'ossido di carbonio solo coll'idrato di potassa, il il corpo $\ddot{C}_2$ non produce affatto acido formico, perchè il cloro non trovando corpo col quale si possa combinar direttamente, scompone la potassa, il cui ossigeno basta precisamente per formar dell'acido carbonico coll'ossido di carbonio. È fuori dubbio però che non esistono varie combinazioni di cloruro d'ossido di carbonio con altri clo-

ruri inferiori di radicali che possono produrre de' percloruri, e nella formazione di queste combinazioni dee sempre prodursi dell' acido formico col corpo C_2.

Ipercloridо di formile o percloruro di formile, $\overset{2}{_2}$ F $Cl_2{}^5$.

Fu scoverto da Liebig il quale lo prese per una composizione di 2 atomi di carbonio con 5 atomi di cloro. La sua vera composizione è stata indicata da Dumas che l' ha chiamato *cloroforme*, e sotto di questo nome è stato poi studiato dai chimici. Io ho stimato di sostituire un nome razionale a questa denominazione puramente empirica (1).

Abbiamo già indicato un modo di preparar questo corpo. Secondo Soubeiran si può anche ottener liscivando un litro d' ipoclorito di calce con 3 litri di acqua, unendo la soluzione con 2 a 3 once di alcool e distillando la mescolanza in un vaso spazioso, giacchè la massa fa molta schiuma. Il percloruro di formile passa coll' acqua in forma d' un olio volatile.

Un terzo metodo di preparazione consiste nello sciogliere l' etere clorato pesante (*Schwerer Sulz-æther*) nell' alcool, aggiungere dell' idrato potassico alla soluzione, e, dopo alcune ore precipitarla coll' acqua. Il percloruro di formile si precipita in mescolanza coll' acetato d' ossido d' etilo, che si può distruggere unendo il precipitato con 7 ad 8 volte il suo volume d' acido solforico concentrato, e distillando il percloruro.

È un liquido senza colore, oleaceo, di odore etereo, aggradevole, di sapor dolcigno. Il suo peso specifico è di 1,480° a 18°. Bolle a 60°, 8; ma sotto l' acqua bolle a 57°, 3. Secondo Dumas la densità del suo vapore è di 4,199. Non è infiammabile. Sciolto nell' alcool e mescolato coll' idrato di potassa, si scompone, producendo del formiato di potassa e del cloruro di potassio. Secondo l' analisi di Dumas la sua composizione è:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	10,29	2	10,243
Idrogeno	0,97	2	0,830
Ossigeno	88,74	6	88,927

Il suo vapore è formato di:

1 volume di formile	= 0,9116
3 volumi di cloro	= 7,3215
condensati a 2 vol. di percloruro di formile	= 8,2331

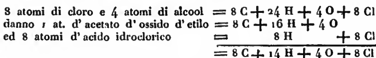
da che segue che un volume pesa $\frac{8,2331}{2}$ 4,1165, ciò che s'accor-

(1) Mitscherlich lo chiama *cloroteride*. Se in questa parte della chimica organica, che forma la transizione della chimica organica alla chimica inorganica, i chimici incominciano a formar la loro nomenclatura senza aver riguardo alle vedute teoretiche generali, non tarderemo ad acquistare una nomenclatura tanto difficile, quanto quelle della zoologia e della botanica. — B. V.

da benissimo coll' esperienza. Il suo atomo pesa 1493,309. Contiene sopra 100 parti 11,073 di formile ed 88,927 di cloro.

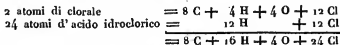
Crediamo di conoscere tre combinazioni di cloro e di formile. Il clorale è una combinazione del primo cloruro dell' ossido di carbonio. Il secondo cloruro producesi allorchè si scompone il cloruro d' etile col gas cloro ; ed il terzo è il percloruro testè descritto.

È facile di rappresentarsi la maniera con cui questi corpi si producono mercè l' azione del cloro sull' alcool.



8 atomi di cloro e 4 atomi di alcool	$= 8\,C + 24\,H + 4\,O + 8\,Cl$
danno 1 at. d' acetato d' ossido d' etilo	$= 8\,C + 16\,H + 4\,O$
ed 8 atomi d' acido idroclorico	$= 8\,H + 8\,Cl$
	$= 8\,C + 14\,H + 4\,O + 8\,Cl$

L' acetato d' ossido d' etilo così formato produce , con 24 atomi di cloro , 2 atomi di clorale e 24 atomi d' acido idroclorico. Infatto:



2 atomi di clorale	$= 8\,C + 4\,H + 4\,O + 12\,Cl$
24 atomi d' acido idroclorico	$= 12\,H + 12\,Cl$
	$= 8\,C + 16\,H + 4\,O + 24\,Cl$

Quando la prima reazione tra il cloro e l' alcool ha prodotto una porzione d' acetato d' ossido d' etilo , questo si scompone con la porzione d' alcool restata intatta , di maniera che il liquore contiene simultaneamente dell' acetato d' ossido d' etilo e del clorale. Ma come il liquore ritiene anche dell' acido idroclorico , questo esercita un' influenza catalitica sopra una porzione dell'alcool e formasi cloruro d' etilo, una gran parte del quale si svolge col gas acido idroclorico che il liquore non può ritenere , ma un' altra parte del quale rimane disciolta nel liquore spiritoso. Allorchè si allunga questo coll' acqua , prima che sia terminata la reazione del cloro , si precipita una mescolanza di questi tre liquidi eterei , allo stato di etere clorato pesante. Secondo lo stato più o meno avanzato della scomposizione , e secondo la maggiore o minor quantità di acqua adoperata per la precipitazione , nella quale si deposita tanto meno clorale per quanto maggiore è la quantità di acqua, l' etere clorato pesante dee offrir costantemente delle differenze nel peso specifico, nel punto d' ebollizione e nelle altre sue proprietà come ciò avviene effettivamente , come vedemmo di sopra. Ma debbo qui ricordare che l' etere clorato pesante contiene anche qualche cosa che innalza il suo punto d'ebollizione più che non lo fanno questi corpi citati come suoi principi constitutivi. Il risultamento finale della scomposizione dell' alcool col cloro è la formazione d' 1 atomo di clorale e 10 atomi d' acido idroclorico $= (4\,C + 2\,H + 2\,O + 6\,Cl) + 10\,H\,Cl$, per la reazione di 2 atomi di alcool su 16 atomi di cloro $= C^4\,H^{12}\,O^2 + 16\,Cl$.

Bromale. Il bromo produce coll' alcool fenomeni perfettamenti simili a quelli che si hanno col cloro. Forma l' etere bromato pesante, bromale , ecc. a norma dello stato più o meno avanzato della scomposizione. Il bromale che si produce l' ultimo è stato preparato ed ana-

lizzato per la prima volta da Liebig. Per ottenerlo, questo chimico prescrive di versare 1 parte di alcool anidro in una storta tubolata cui si adatta un recipiente provveduto d'un cannello di sviluppo, che permette di condurre i gas nell' acqua. Dopo l' introduzione dell' alcool, si adatta mercè d' un tappo il collo di un imbuto nella tubolatura della storta, di maniera che peschi nell' alcool. Si circonda la storta ed il recipiente d' una mescolanza frigorifera, e si versa il bromo a piccole porzioni nell' imbuto. L' azione del bromo su la massa succede con emanazione di calore. Dopo ciascuna aggiunta di bromo, fa d' uopo attendere, per versarne una novella quantità, che la massa sia raffreddata. L' emanazion di calore a poco a poco diminuisce, ed alla fine si può togliere la mescolanza refrigerante dalla storta. Quando si sono adoperate 13,8 parti di bromo, e che il liquido nella storta ha sciolto il tutto, si può riscaldare il liquore per iscacciarne il bromuro d' etilo e l' acido idrobomico che vi si contengono. Il bromuro d' etilo rimane con un poco d' acetato d' ossido d' etilo nel recipiente raffreddato, e l' acido idrobromico è assorbito dall' acqua in cui pesca il cannello di sviluppo. Allorchè la reazione è terminata, si fa passare una corrente di aria secca attraverso l' ordigno, per trasportare l' acido idrobromico e farlo sciogliere dall' acqua. Si mescola il liquore nella storta con 3 volte il suo volume d' acido solforico concentrato e con la distillazione se ne separa il bromale, che si tratta poi nel modo descritto trattando del clorale.

Il bromale è un liquido oleacco senza colore, ha odor particolare fortissimo che provoca le lagrime; ed è di sapor caustico. La sua densità è di 3,34; il suo punto d' ebollizione è al di sopra di 100°. Forma su la carta una macchia grassa, che a poco a poco si dilegua; non reagisce su i colori vegetali e si scioglie nell'acqua, nell' alcool e nell' etere. Scioglie lo zolfo ed il fosforo senza alterazione. Il cloro e l' acido nitrico fumante lo scompongono. Gli alcali caustici lo trasformano in formiato alcalino e perbromuro di formile. Secondo Loevig è composto nel modo seguente:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	8,64	4	8,50
Idrogeno	0,38	2	0,36
Ossigeno	5,33	2	5,31
Bromo.	84,65	6	85,73

Peso atomistico = 3453,149 = $\dot{\dot{F}}$ F Br2 = 2 $\dot{C}$ Br2. Se, dopo di averlo sciolto nell' acqua, si fa svaporare la soluzione nel vòto, si rapprende in grossi cristalli regolari, senza colore, la cui forma è analoga a quella del solfato rameico; questi cristalli son così fusibili, che il calor della mano li fonde. Distillando i cristalli con 7 ad 8 volte il loro peso di acido solforico si riproduce il bromale anidro senza che formisi corpo analogo al clorale metamerico. Loevig dice ch' egli ha trovato 4 atomi di acqua in 1 atomo di questo idrato cristallizzato.

Perbromuro di formile, *bromoforme*, $\dot{\dot{}}$ F Br2. È stato scoverto da

Loevig ed analizzato da Dumas. Si ottiene allo stesso modo del percloruro di formile. Forma un liquido senza colore, d' odor particolare aromatico aggradevole, e di sapor dolcigno. Il suo peso specifico è di 2,10. L' acqua v' ha poca azione, nondimeno ne prende l' odore ed il sapore. L' alcool, l' etere e gli olii volatili lo sciolgono facilmente. Non è infiammabile e non soffre se non una insignificante scomposizione, quando si fa passare allo stato di vapore a traverso di una canna di vetro o di porcellana incandescente. Il potassio non ha azione sul perbromuro di formile liquido, ma brucia nel suo vapore. Gli ossidi metallici riscaldati nel vapor di questo corpo producono del gas ossido di carbonio, acqua e bromuri metallici. Allorchè si scioglie nell' alcool e si aggiunge dell' idrato di potassa alla soluzione, formasi del bromuro di potassio e del formiato di potassa. Secondo Dumas è composto nel modo seguente:

	Trovato.	Atomi	Calcolato.
Carbonio	5,37	2	4,93
Idrogeno	0,48	2	0,40
Bromo.	94,15	6	94,67

Il suo peso atomistico è di 3100,273. Contiene 5,33 per 100 di formile, e 94,67 per 100 di bromo.

Iodale. Il iodo solo non agisce sull' alcool a modo del cloro e del bromo, ma quando si favorisce l' azione coll' acido nitrico, si possono ottenere prodotti simili. Questo fenomeno è stato studiato per la prima volta da Johnston, il quale probabilmente ha ottenuto, nelle sue esperienze, o un prodotto analogo all' etere clorato pesante, o una mescolanza contenente del iodale e del ioduro di carbonio, $CJ_2{}^3$. Questo chimico prescrive di riscaldar dell' acido nitrico concentrato in un matraccio di vetro alquanto spazioso, di aggiungere a poco a poco una soluzione saturata di iodo nell' alcool, ciò che produce una viva effervescenza, e d' introdurre quindi nel matraccio del iodo polverizzato a piccole porzioni e continuamente agitando, finchè si produce una reazione reciproca e che il liquore non è colorito dal iodo. Col raffreddamento il liquore deposita un olio giallognolo, d' odor particolare penetrante e di sapore acre abbruciante, che perdura lunga pezza sulla lingua. Quest' olio sarebbe l' etere nuovo, che peraltro non può essere se non una mescolanza di diverse combinazioni. Questo corpo si scompone facilmente, quando non si conserva sotto il liquore acido nel quale si è formato. La sua densità è di 1,34. La luce del sole basta già per iscomporlo: prende un color bruno, e si separa del iodo in cristalli. Riscaldato in vaso distillatorio si scompone; a 70° passa un liquido etereo e rimane una massa bruna, densa, che non si svolge che a 144° in forma di fumo rosso-bruno, e rimane del carbone. Il corpo che si condensa è principalmente formato di iodo. La sostanza oleosa che esaminiamo è solubile nell' alcool, dal quale l' acqua lo precipita con alterazione. Si scioglie anche nell' etere. Gli alcali caustici la scompongono producendo un liquido senza colore, oleaceo, che l' acqua colorisce in bruno.

Aimè ha fatto in prosieguo de' saggi coll' idea di adoperar questa

reazione senza il concorso del calore. La maniera di cui s'è servito questo chimico nelle sue sperienze è la seguente. Si uniscono in un fiasco 4 parti di alcool anidro con 1 parte di iodo, si aggiunge poi 1 parte d'acido nitrico concentrato, si ottura il fiasco in modo che il tappo lasci passare i gas che si sviluppano, e si abbandona a sè stesso. Se il liquore non si è scolorato dopo 48 ore, fa mestieri aggiungervi un poco più d'acido nitrico e lasciar riposare il liquore una settimana o più lungamente. Si sviluppa del gas acido carbonico e del gas ossido nitrico. Allorchè tutto il iodo è sparito ed è stato sostituito da un liquido oleaceo, si separa questo dal liquido soprannotante, e si distilla sul cloruro e sul carbonato calcici; oppure si agita con 30 volte il suo volume di acqua, per separarne dell'alcool, dell'acqua e del nitrito d'ossido d'etilo. Nella distillazione si raccoglie a parte il liquido che distilla il primo, perchè contiene gli eteri, mentre rimane dell'acqua e dell'alcool col cloruro calcico. Il prodotto che distilla inseguito, non contiene più che poco etere. Durante l'ebollizione la temperatura s'innalza continuamente ed a 115° si svolge del iodo. A questo punto s'interrompe la distillazione.

Il prodotto della distillazione non è stato esaminato in modo esatto. Ha odor somigliante a quello del clorale; è insolubile in acqua, ma si scioglie nell'alcool e nell'etere. Allorchè si conserva sotto l'acqua, si depositano, nel luogo in cui i due liquidi si toccano, de' piccoli cristalli bianchi, aghiformi, che non sono stati ancora esaminati. L'acido solforico lo scompone, svolgendo il iodo. Questo liquido contiene principalmente del iodale, perchè l'idrato di potassa lo scompone, producendo formiato di potassa e perioduro di formile. Nel metodo della sua preparazione v'è l'errore essenziale di adoperare in eccesso l'alcool e non il iodo.

Perioduro di formile, *iodoforme*, $\dot{\text{F}}$ I_2^3. Scoverto da Serullas ed analizzato da Dumas. Secondo Mitscherlich si prepara nel modo seguente. Si satura l'alcool con tanto iodo per quanto ne può sciogliere, poi vi si aggiunge a piccole porzioni una soluzione alcoolica d'idrato di potassa sino a che il colore dovuto all'eccesso del iodo sparisca. L'aggiunta d'una gran quantità d'acqua precipita allora il perioduro allo stato solido e colorito in giallo. Quando l'acqua non separa più nulla, il liquore non contiene se non ioduro potassico. Si sono indicati altri metodi di preparazione da Mohr e Bouchardat. Mohr mescola in una storta 1 parte di alcool ad 80 per 100, 1 parte di iodo, 1 parte di carbonato di potassa e 2 parti di acqua; e fa bollire il tutto fino a che il iodo sparisca ed il liquore diventi senza colore. Dopo il raffreddamento si può separare una quantità di perioduro che giunge ad 11 per 100 del iodo adoperato. Bouchardat incomincia coll'aggiungere a poco a poco il iodo all'alcool, e quando è avvenuta la soluzione la unisce coll'idrato di potassa sciolto, fino a che svanisca il colore; in tal modo ottiensi il perioduro che giunge a 19 1/4 per 100 del iodo adoperato nell'esperienza.

La teorica di questa reazione è la stessa di quella che è stata spiegata pel cloro e pel bromo; con la differenza che non è il passaggio del iodo ad acido idroiodico che fa perdere il suo idrogeno

all' alcool, ma una formazione di acqua coll'ossigeno che il iodo separa dalla potassa per produrre il ioduro di potassio. In questa reazione si produce prima del iodale, che la potassa trasforma all' istante in perioduro di formile, con produzione di formiato di potassa. Il numero d'atomi del iodo adoperato dee esser lo stesso di quello del cloro necessario per formare il clorale, la reazione essendo perfettamente simile, atteso che formasi prima dell' acido idroiodico e questo produce poi acqua e ioduro di potassio mediante la potassa. Da ciò conseguita che 2 atomi di alcool e 16 atomi di iodo debbon dare 1 atomo di iodale, il quale produce poi 1 atomo di perioduro di formile. Questa quantità che è all' incirca i 39 centesimi del peso del iodo non è quella che si ottiene; il prodotto varia secondo le circostanze, giacchè l'idrato di potassa quando è in eccesso, scompone all' istante una quantità corrispondente di perioduro disciolto nell' alcool, e produce del formiato di potassa e del ioduro di potassio. Ed è perciò che il solo metodo indicato da Mitscherlich può somministrar quantità di perioduro che corrispondono in qualche guisa co' risultamenti calcolati.

Il perioduro di formile è un corpo solido, giallo, che cristallizza dalle sue soluzioni nell'alcool e nell' etere in foglie gialle e splendenti: ha odor penetrante disaggradevole. A 100° si sublima senza alterazione, ma a 120° si scompone in carbone, iodo ed acido idroiodico. È insolubile nell' acqua; solubile nell' alcool e nell' etere. La soluzione nell' etere lo dà in grandi cristalli con una lenta evaporazione. Allorchè si unisce la sua soluzione nell' alcool coll' idrato di potassa, si scompone. In questo fenomeno che è favorito da un calore portato sino all' ebollizione formasi ioduro di potassio e formiato di potassa. Secondo l' analisi di Dumas che è stata ripetuta e compruovata da Mitscherlich, è composto nel modo seguente:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	3,20	2	3,117
Idrogeno	0,33	2	0,225
Iodo	96,47	6	96,628

Il suo atomo pesa 4903,832.

Allorchè si distilla il perioduro di formile col cloruro di fosforo (probabilmente col $P_2 Cl_2^3$, giacchè non se ne indica la composizione), passa un liquido rosso-scuro, che con una seconda distillazione coll' acido solforico concentrato ingiallisce. Ha sapore ed odore analoghi a quelli del percloruro; ha una densità di 1,96, ed è composto di 1 atomo di perioduro e di 2 atomi di percloruro. Unendo il perioduro col doppio del suo peso di percloruro di mercurio e distillando la mescolanza, ottengonsi delle combinazioni de' due corpi in proporzioni indeterminate, e rimanè nella storta una mescolanza di perioduro e di percloruro di mercurio.

Allorchè si unisce il perioduro col bromo, il quale può anche aggiungersi in grande eccesso, e si tratta la massa con lisciva di potassa caustica, questa estrae l'eccesso di bromo e del iodo divenuto libero, e rimane un corpo liquido che rassomiglia perfettamente al perioduro

di formile, ma che è composto di 2 atomi di perioduro ed 1 atomo di perbromuro.

Solfuro di formile, 2 F S³. Secondo Bouchardat; otterrebbesi nel distillare una mescolanza intima di perioduro col triplo del suo peso di cinabro. Rimane del perioduro di mercurio e si sviluppa del solfuro di formile in forma d'un liquido giallo-arancio, oleaceo, il quale si precipita al fondo dell'acido solforico, che peraltro a poco a poco lo scompone. È insolubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcool e nell'etere. Coll'idrato di potassa forma del solfuro e del formiato potassici.

Se queste indicazioni sono esatte, il corpo di che si tratta è il primo solfuro d'un radicale organico che sia stato preparato. È probabile che si otterrà con maggior vantaggio trattando del percloruro di formile col solfuro di piombo o d'argento, od anche di ferro, sia con la distillazione, sia con la digestione della sua soluzione nell'alcool-anidro con questi solfuri metallici. Bouchardat che lo chiama *solfoforme*, seguendo la nomenclatura adottata da Dumas per le combinazioni del formile, non l'ha esaminato sotto gli aspetti teoretici più importanti che presenta. Ed è perciò che non ha tentato di combinarlo con le solfobasi, col solfuro di etilo, ecc. per formar de' solfosali ed una specie di etere in cui gli atomi d'ossigeno si trovassero sostituiti da un numero uguale d'atomi di solfo. Questo nuovo campo offrirà probabilmente risultamenti sommamente importanti.

Etere e corpi alogeni. I corpi alogeni ed in ispezialtà il cloro ed il bromo, producono nell'etere de' cambiamenti analoghi a quelli che producono sull'alcool; ed anche i prodotti non son ben conosciuti come quelli di quest'ultimo, e le poche indicazioni che ne abbiamo a questo riguardo non molto s'accordano con le proprietà de' corpi precedentemente descritti, per poterne conchiudere che i prodotti sien mescolanze degli stessi corpi. Per quel risguarda il modo con cui l'etere si comporta col cloro, Liebig ha indicato che è difficilissimo di saturar l'etere di questo corpo, giacchè le bolle di gas cloro facilmente s'infiammano, anche quando l'etere è raffreddato sino a — 10°. L'etere in qualche guisa saturato di gas cloro è un corpo oleaceo, dal quale la potassa può togliere il cloro e l'acido muriatico. Ha sapore etereo, rassomigliante alquanto a quello del cloruro di carbonio solido; è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool; una lisciva di potassa non vi ha altra azione, tranne quella indicata di sopra; non è neppure alterato dall'acido solforico, sul quale si può distillare quasi senza cambiamento. Allorchè si scioglie nell'alcool e si unisce la soluzione coll'idrato di potassa si produce del cloruro di potassio, che rimane nel liquore, e l'acqua ne precipita poi un corpo oleaceo differente, il quale ha un peso specifico di 1,611; e che bolle a 159°. È per conseguenza più pesante, ma meno volatile di qualunque de' prodotti di cloro e di alcool sinora descritti. Queste combinazioni abbisognano di novelle esperienze per esser conosciute; vi si troverà forse il corpo che tanto innalza il punto d'ebollizione dell'etere clorato pesante.

Loevig ha trovato qualche cosa d'analogo, trattando l'etere

anidro col bromo. In questa operazione formansi varî prodotti, che si posson facilmente ottenere sciogliendo nell' etere tutto il bromo che può sciogliere, e rimanendo la soluzione per 10 a 12 giorni in vaso chiuso. Durante questo tempo l' etere si scompone compiutamente, e quindi passa nella distillazione dell' etere idrobromico, dell' etere bromato pesante, dell' acido idrobromico, e pochissimo acido formico. Il bromale, imbrattato d' un poco d' etere bromato pesante e d' acido idrobromico, rimane nella storta. Allorchè si unisce questo residuo coll' acqua che si fa stare per 12 a 24 ore in una coppa bassa, l' etere bromato pesante si separa, mentre l' idrato di bromale cristallizza.

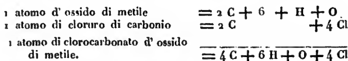
Di tutt' i prodotti che formansi in questa operazione l' etere bromato ha la maggiore densità, e perciò può facilmente separarsi dagli altri. Loevig non dice se quest' etere è una combinazione particolare o una mescolanza di varî corpi. È volatilissimo, ha odor aggradevole, penetrante, sapor zuccherino, refrange fortemente la luce, va al fondo dell' acido solforico, e può ottenersi privo d' acqua e di acido, quando si agita con la potassa caustica, e poi si rettifica un paio di volte su la calce anidra. Fatto bollire coll' acido solforico si scompone: distilla del bromo, che diventa libero, ed un altro liquido. Allorchè si fa passare il suo vapore su la calce incandescente, svolgesi un gas che brucia con fiamma chiara e splendente, e nella canna rimane del bromuro di potassio misto a piccola quantità di carbone che lo colorisce in nero. Bollendo con una lisciva potassica allungata svolgesi del formobromide ed il liquore si sopraccarica di bromuro e formiato potassici. Il chimico citato l' ha trovato composto nel modo seguente:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	9,76	4	8,52
Idrogeno	1,36	8	1,39
Osssigeno	8,50	3	8,37
Bromo	80,94	6	81,72

Quest' analisi non sembra aver dato esatto risultamento. Non se ne può dedurre veruna verisimile combinazione, e sarebbe utile di tentare questa ricerca; finchè l' esperienza non abbia pruovato non essere il corpo analizzato una mescolanza. È intanto degno di nota per la sua gran densità; ma questa lo ravvicina al perbromuro di formile.

Esaminando più particolarmente i prodotti della reazione del cloro, Malaguti ha trovato che se ne può estrarre un liquido etereo, il quale ha la proprietà d' essere dall' idrato di potassa scomposto in guisa da non formare se non cloruro ed acetato potassici. Malaguti non indica di qual maniera si giunge ad estrarre questo liquido etereo. Egli lo reputa ossido d' etilo, nel quale 4 atomi d' idrogeno son sostituiti da 4 atomi di cloro e lo rappresenta con la formola $C^4 H^6 Cl^4 O$. Risulta da quanto precedentemente si è esposto che il cloro non entra in questa combinazione se non come un principio constitutivo d' un corpo particolare combinato coll' etere, allo stato di cloruro d' ossido

di carbonio e di cloruro di carbonio. Se nel composto attuale, trovasi in forma di cloruro di carbonio $C\,Cl^2$, rimane dopo la deduzione di $C\,Cl^2$, il corpo $C^2\,H^6\,O$. Questo corpo è un etere, che conosceremo in prosieguo col nome d' ossido di metile, che preparasi mercè l' alcool di legno. In questa ipotesi il composto che consideriamo risulta di



1 atomo d' ossido di metile	$= 2\,C + 6\,H + O$
1 atomo di cloruro di carbonio	$= 2\,C + 4\,Cl$
1 atomo di clorocarbonato d' ossido di metile.	$= 4\,C + 6\,H + O + 4\,Cl$

Malaguti ha travato che, quando si tratta il benzoato, il canforato, o l'enantato d' ossido d' etilo col cloro, l' ossido d' etile si trasforma in questo corpo nuovo, il quale resta poi combinato coll' acido di maniera che l' etere che si produce in questo modo può considerarsi come una combinazione di benzoato di canforato o di enantato d' ossido di metile con 2 atomi di cloruro di carbonio, a somiglianza della combinazione di carbonato d' ossido d' etilo col cloruro d' ossido di carbonio superiormente descritto. Ricorderò qui l' esperienza di Malaguti col cloro ed il piromucato d' ossido d' etilo, nella quale si è formato col carbone dell' acido del cloruro di carbonio, il quale è rimasto in combinazione col pirotartrato d' ossido d' etilo. Si scorge quindi che vi sono anche delle combinazioni d' ossido d' etilo corrispondenti. È degno di nota che in queste combinazioni il cloruro di carbonio contiene tanto carbonio quanto l' ossido d' etilo, come nelle combinazioni precedenti il quantitativo di carbonio dell' ossido di metile è uguale a quello del cloruro di carbonio.

Alcool e sali di platino.

Allorchè si unisce una soluzione concentrata di solfato d' ossido di platino con l' alcool e si abbandona a sè stesso la mescolanza, acquista insensibilmente un color carico e deposita una polvere nera sommamente sottile; allorchè questo deposito si è formato, il liquore è senza colore. Se si adopera il calore dell' ebollizione, il precipitato si produce in poco tempo e formansi de' fiocchi neri. Il liquore soprannotante contiene del bisolfato d' ossido d' etilo. Il precipitato nero contiene del platino ripristinato, l' ossigeno dell' ossido ha prodotto nell' alcool dell'aldeide, dell' acetato d' ossido d'etilo, insomma i corpi che risultano dalla scomposizione dell' alcool pe' corpi ossidanti.

Questa reazione tra l' ossido platinico e l' alcool fu per la prima volta studiata da E. Davy, il quale per altro diresse principalmente la sua attenzione sul precipitato di platino. Questo precipitato presenta da una parte in sommo grado la forza catalitica del platino molto diviso, ed ha dall'altra parte l' inattesa proprietà, essendo riscaldato solo, di consumarsi con una sorta d' esplosione ed una fiamma rossigna e di rimanere una polvere grigia di platino metallico. Dietro una analisi imperfetta di Davy, il precipitato nero sarebbe composto di

96,25 di platino e di 3,6 d' acido nitroso, provveniente dalla preparazione del solfato con la reazione dell' acido nitrico concentrato sul solfuro di platino, il rimanente del composto sarebbe formato di vestigia di carbone e d' ossigeno.

Dalle sperienze posteriori di Zeise si rileva che ottiensi una preparazione di platino insignita delle medesime proprietà facendo bollire il cloruro platinoso molto diviso coll'alcool di 0,823, fino a che siasi scomposto il cloruro. Il cloro si trasforma in acido idroclorico, il quale rende acido il liquore e gli comunica un odor di etere, senza che se ne possa però separar dell' etere coll' acqua.

In questa reazione il cloruro del sale agisce sull' alcool, a modo di cloro libero, formasi dell' acido idroclorico, dell' aldeide e varî altri prodotti surriferiti, ed il platino, come di qui a poco vedremo. rimane in combinazione co' princìpi constitutivi dell' alcool. Questi princìpi dell' alcool formano un carburo d' idrogeno su la natura del quale discordi sono i pareri. Zeise stesso lo reputa *eterolo*, $C^4 H^8$, corpo del quale abbiamo superiormente menzionata una combinazione neutra col bisolfato d' ossido d' etilo. Ma partendo dalla quantità che entra in combinazione col cloruro platinoso, si trova che il suo atomo pesa metà meno di quello dell' eterolo che ha cioè la composizione dell' *elaile* $C^2 H^4$. Talune teoretiche considerazioni di Liebig lo rappresentano come dell' *acetile*, $C^4 H^3$, e sebben questo modo di vedere non sia stato ancora giustificato da analisi, non è senza importanza, atteso che l' acetile è un radicale elettronegativo, come lo zolfo, il fosforo ecc., e potrebbe per conseguenza unirsi ai metalli, come lo fanno questi ultimi. Intanto finchè questa ultima teorica non verrà compròvata dall' analisi considererò il corpo combinato col platino come dell' elaile. La teorica della sua formazione è la seguente. Allorchè il cloro esercita la sua azione sull' alcool e produce dell' acido idroclorico, l' influenza catalitica di quest' ultimo produce un' altra scomposizione dell' alcool; 1 atomo di alcool $C^2 H^6 O$ produce 1 atomo di acqua ed 1 atomo d' elaile, ed è probabile che questa scomposizione è provocata dall' affinità del platino per l' elaile. È facile il dimostrare che questa scomposizione è dovuta ad una catalisi. Infatto, trattando il cloruro di platino coll' alcool che tiene in soluzione dell' idrato di potassa, l' idrogeno d' una parte dell' alcool si porta sull' ossigeno separato dalla potassa mercè del cloro; formasi acqua ed aldeide, ed ottiensi del platino metallico, privo di corpo combustibile. Se, all' opposto, il corpo combinato col platino fosse *acetile*, è evidente che mancherebbe un doppio atomo di cloro per la sua formazione a norma del metodo ordinario, però ciò potrebbe spiegarsi ammettendo che il sale di platino scompone l' alcool, per catalisi, in eterolo ed in acqua, e che perdendo il suo quantitativo di cloro, toglie due atomi d' idrogeno all' eterolo nascente, ciò che darebbe un doppio atomo d' acetile. Ma in questa teorica produrrebbesi due volte tanto d' acetile, di quel che realmente se ne trova combinato col platino in varî corpi di questa specie.

Elaiuro di platino. Indipendentemente de' due metodi già riferiti, Zeise ne ha indicato un altro consistente ad immergere del rame metallico in una soluzione d' elaiuro di cloruro di platino; con questo

mezzo il rame si combina col cloro e precipita insensibilmente l'elaiuro di platino. Si precipita anche col mercurio, ma allora può essere imbrattato di cloruro mercuroso. Tutti questi metodi somministrano una mescolanza d' elaiuro e di platino metallico; l' ultimo metodo dà più elaiuro e meno platino metallico, ma durante la precipitazione scorgonsi innalzar costantemente delle bolle gassose dal rame, ciò che indica o che il metallo s' unisce ad una minor proporzione d' elaile di quel che corrisponde al contenuto d' elaile nel cloruro, o che produccsi una scomposizione parziale dell' elaiuro di platino. Allorchè la precipitazione si fa col mercurio, l' eccesso di questo forma un' amalgana col platino non combinato coll' elaile, ciò che sembra annunziare un principio di scomposizione.

L' elaiuro di platino è dotato della forza catalitica del platino molto diviso, ad un grado maggiore di quest' ultimo; inoltre la sua facoltà assorbente pe' gas è superiore. Debereiner ha scoverto che condensa il gas ossigeno a preferenza degli altri gas, in guisa che dopo il disseccamento all' aria contiene una incredibile quantità di gas ossigeno ne' suoi pori. Dobereiner indica che 18 grani di questo corpo contengono un pollice cubico d' ossigeno e conchiude col calcolo che il gas vi si trova in uno stato di condensazione corrispondente ad una pressione di 1000 atmosfere. Ma questo calcolo che poggia sul paragone tra i pesi specifici del platino precipitato per via umida e quello battuto a caldo, non sembra ben fondato, atteso che ignoriamo il peso specifico del elaiuro di platino. Questo quantitativo d' ossigeno fa che, quando si riscalda l' elaiuro di platino, l' elaile brucia con esplosione e fiamma rossa. A lungo andare l' elaile si scompone e rimane il platino molto diviso. Allorchè si fa digerire l' elaiuro coll' acido idroclorico, l' idrogeno dell' acido s' ossida coll' ossigeno dell' elaiuro, ed ottiensi del cloruro platinoso, sciolto nell' acido. Facendolo digerire coll' acido ossalico o formico, l' ossigeno condensato produce dell' acido carbonico, e gli acidi sono scomposti.

Cloroplatinito d' elaile, elaiocloruro di platino, o elaiuro di cloruro di platino $\overset{2}{4}$ El + Pt Cl_2. Ottiensi scingliendo nell' alcool il cloruro platinico puro e scevro di acido nitrico, ma che senza incovenevole può contenere un eccesso d' acido idroclorico, e distillando la soluzione finchè sia passata gran parte dell' alcool. In questa operazione, l' alcool fa passare il cloruro platinico a cloruro platinoso, con formazione dei prodotti ordinarî, aldeide, acetato d' ossido d' etilo, ec. il cloro che si svolge si trasforma in acido idroclorico, la cui forza catalitica, favorita dall' affinità del cloruro, scompone 1 atomo di alcool in 1 atomo di acqua ed in 1 atomo doppio d' elaile, il quale si porta sul cloruro platinoso. La prodotta combinazione, che risulta d' affinità poco energiche, si conserva meglio nel liquore quando più vi è d' acido idroclorico. Intanto incomincia ordinariamente a scomporsi, anche prima che tutto il cloruro platinico siasi ripristinato, formasi elaiuro di platino, resina d' aldeide, ed altri prodotti d' una catalisi più avanzata. Non v' ha regola determinata pel momento in cui bisogna interrompere la distillazione. L' alcool si separa dal residuo coll' evaporazione nel vòto sull' acido solforico e sopra un vaso con-

tenente della calce viva in polvere fina, o dell' idrato di potassa per assorbire l' acido idroclorico. Il residuo secco si tratta coll' acqua acidolata d' acido idroclorico per separare il cloro-elaiuro dalla resina; quindi si svapora di nuovo nel modo esposto. Un altro metodo è quello di sciogliere il cloruro sodico-platinico nell' alcool e distillare la soluzione dopo di avervi aggiunto un poco d' acido idroclorico. In questa distillazione la combinazione si mantiene meglio allo stato di sale sodico doppio e non formasi se non poco elaiuro di platino e di resina. Il liquore che rimane nella storta si filtra e si unisce con ammoniaca caustica. Se si precipita del sale ammoniaco di platino, prova che è rimasto del cloruro platinico non ripristinato; in questo caso si aggiunge dell' ammoniaca per precipitar questo sale, si filtra, si versa di nuovo dell' ammoniaca, ma in quantità bastevole per neutralizzare l' acido idroclorico, o si fa svaporare il liquore in luogo oscuro mercè d' una campana di svaporazione. Con questo mezzo cristallizza un sale ammoniaco doppio. Si raccolgono i cristalli, si privano dell' acqua-madre, che contiene del cloruro sodico, si sciolgono in poca quantità d' acqua contenente dell' acido idroclorico, si precipita per quanto esattamente è possibile il cloruro ammoniaco col cloruro platinico, e si fa svaporare a secchezza il liquido giallo che rimane, nel vòto sull' acido solforico e la calce o l' idrato potassico, badando d' intercettare la luce, che colorirebbe facilmente il sale in verde, in bruno ed alla fine in nero. Il residuo è una massa gommosa, gialla di mele, sparsa di grani opachi i quali, tuttavia non differiscono dal rimanente della massa. Il sale non si umetta all' aria e si conserva senza alterazione in luogo oscuro; ma quando, è colpito dalla luce gradatamente s' annerisce alla superficie e si svapora dell' acido idroclorico. La massa annerita è formata da una combinazione di platino e di carbone. Nella distillazione secca somministra dell' acido idroclorico, de' gas combustibili e del cloruro di platino. Il sale si scioglie lentissimamente nell' acqua e nell' alcool. Un' aggiunta d' acido idoclorico accelera considerevolmente la soluzione ne' due casi. La soluzione è gialla. La soluzione nell' acqua pura soffre una spontanea scomposizione. Allorchè si fa bollire, formasi dell' acido idroclorico nel liquore, si precipita del carburo di platino e svolgesi del gas elaile, che si può raccogliere. Un' aggiunta d' acido idroclorico s' oppone alla scomposizione spontanea, e se l' acido è in quantità sufficiente, la soluzione tollera anche l' ebollizione senza scomporsi. La soluzione alcoolica disseccata sul vetro o sul platino e riscaldata poi sino al rosso, rimane uno strato specchiante di platino metallico. Lo strato di platino specchiante, del quale l' industria ricopre la maiolica, ottiensi col cloruro platinico ed olio di terebintina, e potrebbe anche dipendere da una combinazione platinica analoga, con un altro carburo d' idrogeno. Sarebbe importante per la teorica di esaminare la combinazione di che è parola.

Allorchè si scioglie dell' elaio-cloruro platinoso nell' acqua, si unisce la soluzione coll' idrato magnesico e si agita bene la mescolanza, formasi del cloruro magnesico che si scioglie, e si precipita dell' elaiuro d' ossido platinoso in massa mucillaginosa, grigio-bruna che tosto si annerisce e diventa più densa. Si separa quindi l'eccesso d'idrato ma-

gnesico coll' acido nitrico diluito , e dopo di aver lavato il residuo , preservandolo dal contatto della luce , si dissecca nel vòto. La stessa combinazione si precipita a freddo con la potassa; ma in questo caso non si scompone se non una parte del sale : se si fa bollire il residuo si scompone anche esso, ma con isviluppo di gas e ripristinazione visibile di platino. S' ignora se questa preparazione sia una combinazione d' ossido platinoso e d' elaile , o di elaiuro di platiuo e di ossido platinoso ; intanto in quest' ultimo caso l' elaiuro di platino conterrebbe il doppio di elaile , perchè tutto il contenuto d' elaile sarebbe concentrato su la metà del platino. Allorchè si riscalda, la combinazione si scompone con esplosione, e rimane una polvere disseminata di platino puro.

I saggi analitici intrapresi sull' elaio-cloruro platinoso non han giammai dato risultamenti certi, perchè è quasi impossibile di procurarsi questo corpo allo stato di purezza , anidro e senza alterazione. Ma la sua composizione può dedursi con certezza dell' analisi de' suoi sali doppi, come si vedrà in prosieguo. Risulta d' 1 atomo doppio d' elaile e di 1 atomo doppio di cloruro platinoso $= C_2 H_2^2 + Pt Cl_2$.

Il cloruro platinoso può anche combinarsi con una quantità doppia di elaile e formare un *elaio-cloruro platinoso* , quantunque questa combinazione di per sè stessa ha minore stabilità della precedente. Formasi unendo una soluzione d' elaio-cloruro platinoso nell' acqua , col nitrato di argento, finchè non formisi più precipitato, e badando di non aggiungere eccesso di sale argentico. Con questo mezzo la metà del cloruro platinoso si scompone , ottiensi un precipitato giallo di cloruro argentico platinifero , e la soluzione ritiene una combinazione di 2 atomi doppi d' elaile con 1 atomo di cloruro platinoso $= 2\ C_2 H_2^2 + Pt Cl_2$. Alcuni istanti dopo di aver separato il sale argentico con la filtrazione , incomincia a scomporsi ; il liquore ritiene dell' acido idroclorico , e formasi un precipitato nero , abbondante , il quale non è stato esaminato , ma che forse è acetiluro di platino formato con la trasformazione del C^4H^8 in C^4H^6 per l' azione del cloro del cloruro. S' ignora se un' aggiunta d' acido idroclorico impedirebbe la scomposizione della composizione disciolta.

Allorchè si unisce l' elaio-cloruro platinoso con cloruro sodico , potassico od ammonico il sale aggiunto si unisce alla metà del cloruro ed ottiensi un sale doppio che ritiene in combinazione l' altra metà del cloruro con la totalità dell' elaile, e formasi un sale triplo d' elaio-cloruro platinoso col sale doppio che si è prodotto.

Cloroplatinito d' elaile e di cloruro di potassio , $\dot{4}$ El Pt $Cl_2 + K$ Cl_2 Pt Cl_2. Questo sale è stato scoverto da me. L'ho ottenuto distillando una soluzione alcoolica di cloruro sodico-platinico per separarne l' alcool , e neutralizzando a poco a poco il residuo acido col carbonato di potassa : dopo 12 ore s' è depositato in belli cristalli , un sale giallo-cedrino , il quale riscaldato si è acceso ed ha bruciato con fiamma e gonfiamento, come un sale ad acido organico. È stato esaminato da Magnus , che ha trovato contenere un corpo etereo particolare ; ma devesi a Zeise la conoscenza della sua vera composizione. Zeise lo prepara unendo del cloro-platinito d' elaile con cloruro potassico ,

svaporando nel vòto fino a secchezza, ridisciogliendo nell'acqua acidolata d'acido idroclorico, separando la soluzione d'claiuro di platino, dalla resina, ecc. con la filtrazione, e svaporando di nuovo. Le svaporazioni debbono farsi fuori l'influenza della luce. Il sale si rapprende facilmente in cristalli molto voluminosi, regolari d'un giallo-cedrino e quasi trasparenti. Contiene 4,625 per 100 o 2 atomi di acqua di cristallizzazione che perde a poco a poco nel vòto, e che è facilissimo di separare a 100° in una corrente d'aria secca. In questa operazione il sale non prova altro cambiamento tranne quello di perdere la sua trasparenza. Alla distillazione secca dà i medesimi prodotti del cloroplatinito d'elaile semplice. Esige per disciogliersi 5 parti d'acqua calda, la cui temperatura non può determinarsi, ed un poco più di alcoole. La soluzione ha sapore astringente, metallico e persistente, fa rossa la carta di tornasole, ha color giallo, e soffre una temperatura di 90°; ma allora questo sale incomincia a scomporsi e somministra i medesimi prodotti del cloroplatinito d'elaile semplice. La scomposizione però non passa un dato limite, dopo di che l'acido idroclorico formatosi nel liquore preserva il sale dà una consecutiva scomposizione. Una parte d'acido idroclorico o solforico, od anche di acido nitrico s'oppone alla scomposizione e permette di far bollire lungamente la soluzione senza che si alteri. La luce solare scompone il sale ed in istato solido ed in soluzione; il sale incomincia a prendere un color verderognolo alla superficie ed infin si annerisce: in questo fenomeno svolgesi dell'acido idroclorico e rimane del carburo di platino con cloruro di potassio. Zeise indica che quando si fa arder del gas idrogeno nella soluzione, formasi dell'acido idroclorico e si precipita dell'elaiuro di platino, fino a che il liquore sia giunto ad un certo grado d'acidità. Allorchè si fa passare del gas idrogeno sul sale in polvere e riscaldato; si scompone intieramente. Il gas cloro non agisce sul sale in polvere, se non a caldo; ottiensi del cloruro potassico-platinico, gas acido idroclorico, ed un sublimato di sesquicloruro di carbonio, $C_2 Cl_2^3$, in cristalli. La soluzione mescolata con nitrato di argento, produce un precipitato bianco contenente del platino, dell'argento e del cloro.

Il *cloruro di sodio*, ed il *cloruro d'ammonio* formano col cloroplatinato d'elaile combinazioni doppie, corrispondenti per la composizione, al sale di potassio.

Cloroplatinito d'ammoniaca e d'elaile, $\dot{4} El^2 Pt Cl_2 + N H^3 Pt Cl_2$. Trattandosi de'sali di platino nel IV tomo, ho menzionato un sale composto d'1 atomo doppio d'ammoniaca ed 1 atomo doppio di cloruro platinoso. Questo sale può parimenti combinarsi col cloroplatinito d'elaile. La combinazione si ottiene unendo la soluzione acquosa d'uno dei sali precedenti coll'ammoniaca. Con questo mezzo si precipita in polvere d'un giallo-cedrino. È preferibile adoperare il carbonato d'ammoniaca in questa precipitazione, giacchè se si aggiunge un eccesso d'ammoniaca caustica, questa esercita un'azione scomponente sul precipitato. Il sale di che ci occupiamo non essendo intieramente insolubile nell'acqua, deesi precipitare, da soluzioni concentrate e lavarlo con pochissima acqua. È all'incirca così solubile nell'acqua come nel-

l' alcool, ma l' alcool lo scioglie alquanto più abbondantemente. La luce solare lo scompone, e lo trasforma in mescolanza di cloruro ammonico e di carburo di platino. La soluzione acquosa con la svaporazione soffre la stessa scomposizione. La soluzione alcoolica può svaporarsi a secchezza, senza sensibile scomposizione, ma il residuo non mostra indizio alcuno di cristallizzazione. Nella distillazione secca somministra dell' acido idroclorico e del sale ammoniaco, e rimane del carburo di platino. La potassa coll' ebollizione ne svolge ammoniaca.

Zeise ha analizzato tutti questi sali con la maggiore accuratezza, ma l' analisi del sale potassico ha dato il risultamento principale. Quest' analisi ha dato:

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Potassio.	10,610	1	10,5584
Platino	52,919	2	53,1572
Cloro	28,640	6	28,6193
Carbonio	6,400	4	6,5893
Idrogeno	1,071	8	1,0758

I componenti posson disporsi nel modo seguente:

1 atomo di cloruro di potassio	= K + 2 Cl
2 atomi di cloruro platinoso	= 2 Pt + 4 Cl
2 atomi doppi d' elaile	= 4 C + 8 H
1 atomo di sale triplo	= K + 2 Pt + 6 Cl + 4 C + 8 H

Allorchè si precipita dalla soluzione di questo sale il cloruro di potassio col cloruro platinoso, rimangon 2 atomi di cloruro platinoso combinati con 2 atomi doppi d' elaile, val quanto dire che il cloroplatinito d' elaile è composto di 1 atomo di cloruro platinoso e di 1 atomo dopio d' elaile.

L' idea che Zeise s' è formata è principalmente quella di considerare il sale semplice come una combinazione di 1 atomo di eterolo e di 2 atomi di cloruro platinoso, e perciò ha egli dato a questi sali il nome d' *eterinplatiniti* (Aetherinplatinsalze). Noi abbiamo già di sopra notato che molti chimici adoperano il nome di eterina invece di quello di eterolo.

Dopo l' analisi fatta per la prima volta da Zeise di questi corpi, Liebig ha procurato di fare sparire talune anomalie ne' risultamenti ottenuti, ammettendo che il corpo unito col sale di platino nelle combinazioni triple, era ossido d' etilo; il che peraltro faceva supporre che il sale analizzato doveva contenere 1 atomo d'ossigeno e 2 atomi d' idrogeno di più del risultamento riferito. Allora Zeise ha ripetuta l' analisi per vedere se egli aveva commesso simile errore, ed ha ottenuto il medesimo risultamento di prima. Contemporaneamente ha fatto vedere che, malgrado la grandezza del peso atomistico del sale triplo, l' aggiunta del peso di 1 atomo di acqua produceva una differenza così grande nel contenuto di platino e di cloruro potassico trovato coll' esperienza, ch' era impossibile attribuire ad errore di osser-

vazione inevitabile. Ciò ha impegnato Liebig a criticar di nuovo l'analisi di Zeise. Ha egli osservato che Zeise aveva trovato $\frac{11}{100000}$ di cloro di più e $\frac{48}{100000}$ d'idrogeno di meno, mentre che, secondo il metodo analitico adoperato, avrebbe dovuto esservi una differenza in meno pel cloro ed una differenza in più per l'idrogeno. Sebbene queste quantità sieno molto inferiori a quelle che, nelle analisi meno difficili, si considerano come non condannabili errori di osservazione, pure han determinato Liebig a considerare la composizione, di questi sali sotto un altro punto di vista, il quale consiste in ammettere che il sale triplo contiene un cloruro di platino nuovo, composto secondo la formola $Pt_2\ Cl_2$, che questo cloruro trovasi combinato con 1 atomo di cloruro d'acetile, e che la composizione $= Pt_2\ Cl_2 + \frac{4}{6}\ A\ Cl_2$ forma il sale multiplo col cloruro potassico. Dietro questa teorica, 100 parti del sale contengono:

	Atomi.	Calcolato.
Potassio	1	10,586
Platino	2	53,300
Cloro.	6	28,696
Carbonio.	4	6,607
Idrogeno.	2	0,809

È certo che il risultamento dell'analisi non differisce da questi dati se non per quantità che rientrano negli errori ammessibili d'osservazione. La differenza principale trovasi nel quantitativo d'idrogeno, che, secondo il calcolo di Liebig non è che i $\frac{3}{4}$ di quello che ha ottenuto Zeise coll'analisi ed ammesso ne' suoi calcoli. Ma questi calcoli fan supporre nell'analisi di Zeise, una perdita di circa $\frac{1}{8}$ per o/o sul platino, ciò che non è presumibile.

La teorica di Liebig offre due anomalie: la prima pel sale di platino, l'altra pel carburo d'idrogeno. Queste differenze possono essere indipendenti l'una dall'altra; il cloruro platinoso ordinario può trovarsi combinato coll'acetile, invece di esserlo coll'elaile, ed il sale può contenere l'elaile unito al cloruro di platino ipotetico. È probabile che l'analisi permette di determinar con certezza se il sale contiene l'acetile. Abbiamo intanto veduto che varie circostanze rendon più probabile l'esistenza dell'elaile nel composto. Rispetto al sale di platino $Pt_2\ Cl_2$ Liebig ha cercato di mostrare che una combinazione analoga potrebbe contenersi in un sale di platino senza colore, preparato sciogliendo in acqua il cloruro platinico privo di acido nitrico, saturando la soluzione di acido nitrico, aggiungendo dell'ammoniaca, filtrando per separar il sale ammoniaco dal platino precipitato, abbandonando il liquore per 6 ad 8 ore in vaso coperto, e facendolo poi bollire fino a che diventa senza colore. Allora l'alcool precipita dal liquore un sale cristallino, d'un bianco di neve e solubile in acqua, che Liebig riguarda come una combinazione simile. La soluzione del sale nell'acqua produce col nitrato d'argento, un precipitato che non

ha l'apparenza del cloruro argentico. Questo sale importante il quale, forse, contiene anche del solfato o del solfito d'ammoniaca, non è stato particolarmente esaminato, e non può in conseguenza servire a confermare la teorica di Liebig, almeno nello stato attuale delle nostre conoscenze.

Azione degli alcoli e de' loro metalli sull' alcoole.

L'azione de' metalli degli alcali sull' alcool anidro è stata esaminata da Liebig e da Guérin Vary, ma le sperienze di questi chimici han dato risultamenti differentissimi.

Liebig indica che il potassio ed il sodio posti nell' alcool anidro ad una temperatura di 50° si ossidano con vivo svolgimento di gas idrogeno puro. Ciascuno atomo di potassio che si ossida, toglie all' alcool i componenti di 1 atomo di acqua, e rimane dell' ossido d'etilo, che si combina con la potassa anidra, di maniera che 1 atomo di potassio ed 1 atomo doppio di alcool danno 2 atomi di gas idrogeno ed 1 atomo del composto d'ossido d'etilo e di potassa (Hethyloxydkali). La combinazione che si produce si scioglie nell' alcool, che a poco a poco ne vien saturato, e quando la combinazione continua a formarsi, insensibilmente si separa in cristalli voluminosi e trasparenti (i cristalli ottenuti adoperando il sodio son grandi foglie), e se si fa raffreddare il liquore, questo si rapprende totalmente in massa cristallina. Dopo di aver disseccati i cristalli nel vòto su l'acido solforico, si possono conservare, qualora si mettono al coverto dell' umidità e dell' acido carbonico. Soffrono una temperatura di 80° senza scomporsi. Liebig non dice in qual modo si comportano a più elevate temperature. Posti a contatto coll' acqua, producono dell' idrato di potassa e dell' alcool, ma non formasi altro prodotto. S'ignora quale è l'azione esercitata dal gas acido carbonico secco su la combinazione secca. Potrebbesi presumere che con questo mezzo dovrebbe prodursi del carbonato etilo-potassico. Troviamo in questa combinazione il primo esempio della formazione d'ossido d'etilo per affinità chimica. La combinazione è proporzionata al solfuro d'etilo e di potassio, nel quale trasformerebbesi forse mercè del solfido idrico.

Le sperienze di Guérin-Vary possono brevemente esporsi nel modo seguente. Egli ha versato 60 grammi di alcool in una storta tubolata circondata di acqua fredda e lutata ad un recipiente tubolato; quindi ha gettato un globetto di potassio nell' alcool ed ha chiusa la tubolatura con un sughero. Il potassio si è ossidato con isviluppo di gas. Scioltosi il globetto, ne ha aggiunto un altro ed in tal guisa ha continuato, fino a che l'aggiunta di un nuovo globetto non diede più gas idrogeno. Allora ha riscaldato dolcemente la storta tolta dall'acqua e vi ha gettato di nuovo del potassio, arrestandosi al medesimo termine come per lo innanzi. Il calore non è stato spinto al di là di 100°, perchè a più avanzata temperatura la mescolanza sarebbesi successivamente colorita in giallo ed in bruniccio. Il liquore raffreddato ha depositato dell' idrato potassico in cristalli senza colore, terminati da sommità diedre, ed in tale abbondanza che alla fine la mescolanza rassomigliava ad una massa coagulata. Allora vi ha aggiunto due

volte il suo volume di acqua ed ha trasformata la potassa in bicarbonato con una corrente di gas acido carbonico, e dopo di avere scacciata una porzione del liquido con la distillazione, ha saturato il residuo di cloruro calcico. In questo modo si è separato un liquido dal quale potevasi scacciare con la distillazione una porzione più volatile del resto. Il liquido più volatile è senza colore, di odor penetrante ma di sapor meno acre dell'alcool. Il suo peso specifico è di 0,79952 a 23° 5. È entrato in ebollizione a 79° e sotto 0m, 758 di pressione e non si è congelato a — 20°. Arde come l' alcool. La media di tre analisi concordanti, ma i cui particolari non sono stati indicati, dà per la sua composizione la formola $C^{12}H^{16}O^{6}$, che rappresenterebbe 3 atomi di alcool, uno de' quali avrebbe perduto 1 atomo di carburo idrico; infatto 3 atomi di alcool $= 3\ C^{4}H^{12}O^{2} = C^{12}H^{36}O^{6}$, e se da questo composto deduciamo 1 atomo doppio d' idrogeno ed 1 atomo di carbonio, rimane la formola precedente. Il liquido meno volatile non è stato ottenuto in così gran quantità come l' altro; aveva sapore abbruciante ed odor particolare, ma non è stato maggiormente esaminato. Nè l' uno nè l' altro di questi due liquidi rassomigliava all'etere.

È chiaro che la sostanza considerata da Guérin-Vary come idrato è realmente il corpo cristallino che Liebig ritiene per una combinazione d' ossido d' etilo e di potassa. Dietro ciò potrebbesi presumere che la combinazione volatile di Guérin-Vary era identica al carbonato d' ossido d' etilo; ma la gran differenza che v' è tra il peso specifico, il punto d' ebollizione e la composizione di questi corpi non permette di ammettere la loro identità. L' avvenire dee insegnarci la maniera di metter tra loro d' accordo tali risultamenti.

Malgrado siensi fatte inoltre sperienze su l' azione reciproca della potassa e dell' alcool, pure la maniera con cui i componenti si distribuiscono in questa reazione, non ci è ancora nota, con quella esattezza che crediamo di conoscere i prodotti che formansi sotto la influenza dell' ossigeno e de' corpi alogeni. Trattando nel 3° tomo della purificazione della potassa caustica coll' alcool, ho detto che una soluzione concentrata d' idrato potassico in questo veicolo, diveniva bruna, e che se, dopo averla svaporata ad un dato punto, si continuava a riscaldarla, si carbonizzava ad un tratto alla superficie e che lo strato di carbone che producevasi ricopriva una soluzione potassica senza colore. Secondo Liebig, questa carbonizzazione non avviene quando si allunga la soluzione coll' acqua, e si separa inseguito l' alcool con la distillazione. Per ispiegare questo fenomeno Liebig ammette che si è formato dell'etilato potassico (Aethyloxydkali) il quale, allorchè non si aggiunge l' acqua, non abbandona l' ossido d' etilo se non ad una temperatura alla quale si scompone depositando del carbone. In appoggio di questa conghiettura, egli riferisce che, quando si adopera la calce viva per preparare l' alcool anidro, l' uso d' un eccesso di questo corpo può far perdere la metà dell' alcool, formando questa con la base una combinazione che non si scompone ancora a 130°, ma che si può di nuovo separar l' alcool senza alterazione, stemperando la combinazione nell' acqua e poi distillando. Del resto, la constituzione di questa combinazione non è stata ancora esaminata, o s' ignora se è l' alcool o l' ossido d' etilo che si trova unito alla

calce. La maniera con cui si comporta con la barite l'alcool legnoso, che studieremo in appresso, rende probabile l'esistenza dell'alcool in questa combinazione.

Sciogliendo l'idrato potassico nell'alcool, ottiensi una soluzione senza colore la quale, dopo qualche tempo, diventa gialla ed alla fine d'un bruno carico. Ma è probabile che questo fenomeno dipenda in parte dall'influenza dell'aria, che produce dell'aldeide, ed inseguito mercè di questo il corpo resinoso bruno, che abbiam descritto col nome di resina d'aldeide, e che l'acqua può separare dalla soluzione neutralizzata da un acido. Non si è però ancora stabilito confronto determinato tra la resina d'aldeide ed il corpo formato nell'alcool. Simultaneamente alla resina producesi dell'acido acetico, dell'acido formico, e forse anche dell'acido urico che potrebbe anche essere la cagione del coloramento.

Dopo di avere studiato i prodotti della fermentazione vinosa, ci si presenta la scomposizione dell'alcool con la fermentazione acida.

2. *Fermentazione acida.*

Un liquido spiritoso, la cui fermentazione alcoolica è compita, esposto a contatto dell'aria, ad una temperatura maggiore di 18°, si intorbida di nuovo, deposita de' fiocchi mucillaginosi, assorbe una certa quantità d'ossigeno dall'aria atmosferica, e spesso svolge anche un poco d'acido carbonico. Contemporaneamente la sua temperatura s'innalza, e diventa acido, atteso che formasi dell'acido acetico a scapito dell'alcool. Semplicissima è la teorica di questa operazione. L'alcool è composto di OC^2H^6; l'acido acetico è composto di $O^3C^4H^6$. Quando 1 atomo d'alcool perde la totalità del suo idrogeno per l'ossidazione a scapito dell'aria, e si aggiunge il rimanente ad 1 atomo di alcool non alterato, ottiensi $O^2C^4H^6$ composto che non ha bisogno se non di 1 atomo d'ossigeno per esser trasformato in acido acetico. Questo atomo è somministrato dall'aria, di maniera che formasi dell'acido acetico. Così 2 atomi di alcool i quali assorbono 4 atomi di ossigeno, producono 1 atomo di acido acetico e 3 atomi di acqua, e tutta l'operazione riducesi ad una ossidazione. Ma la produzione dell'acido acetico non è se non il risultamento finale dell'operazione. Questa non giunge a questo punto in un sol tratto. Liebig ha fatto conoscere che, quando l'ossidazione avviene senza il contatto d'una sufficiente quantità di aria, 1 atomo di alcool abbandona prima 4 atomi d'idrogeno all'ossigeno atmosferico, che formasi in questa maniera acqua ed aldeide, $C^4H^8O^2$, e che questo, assorbendo inseguito 2 atomi d'ossigeno, produceva 1 atomo di acido acetico ed 1 atomo di acqua; questo fenomeno forse neppur si produce in una sola operazione, e formasi prima acido acetoso e poi acido acetico. Allorchè s'intercetta per qualche tempo l'accesso d'una sufficiente quantità d'aria libera ad un liquido in fermentazione acida, e se ne separa quindi 1/10 con la distillazione, si rinvien dell'aldeide nel liquido stillato. Allorchè si unisce una piccola quantità di quest'ultimo in un cannello di vetro con la potassa caustica, la mescolanza diventa successivamente gialla e bruna, e forma coll'acido idroclorico, un

precipitato di resina d'aldeide. Allorchè si unisce il prodotto della distillazione con una piccola quantità d'ammoniaca caustica, che poi si aggiungono alcune stille di nitrato argentico e si riscalda, si ripristina dell' argento il quale forma uno strato splendente sul cannello, e contemporaneamente l' aldeide passa allo stato d' acido acetico.

I chimici antichi che hanno esaminato la fermentazione acida, principalmente de Saussure, assicurano aver trovato, durante la fermentazione, svolgersi un volume d'acido carbonico uguale a quello dell'ossigeno assorbito; ma da che si conosce la precisa composizione dell' alcool, si può dire *a priori*, con assoluta certezza, che questo svolgimento d'acido carbonico non può essere una conseguenza della fermentazione acida, giacchè se questa consiste nel togliere l' ossigeno dell' aria del carbonio all' alcool, senza che vi fosse assorbimento di ossigeno, e senza che si ossidasse l' idrogeno, non potrebbesi giammai formare acido acetico. Lo sviluppo d' acido carbonico, osservato da de Saussure, può dipendere dalla continuazione della fermentazione alcoolica dello zucchero non distrutto.

La trasformazione dell' alcool in acido acetico a scapito dell' aria sarebbe un' ossidazione semplicissima, analoga a quella del fosforo, se l' alcool avesse la proprietà d' assorbire l' ossigeno dell' aria, quando è solo od unito all' acqua; ma ciò non avviene, l' ossidazione non succede se non col fermento, d' un corpo cioè dotato della forza catalitica, ed atto a fare agire le affinità con la sua presenza. Fermenti analoghi sono il platino molto diviso, ed una certa modificazione dell' albumina vegetale; l' albumina specialmente di talune radici è in sommo grado insignita di questa proprietà. Ho già discorso della proprietà che ha il platino molto diviso di trasformar l' alcool in acido acetico. L'esperienza seguente fa vedere in modo semplicissimo la formazion dell' aceto. Si prende il platino molto diviso, per esempio quello precipitato dallo zinco da una soluzione di platino, ovvero quello che ottiensi facendo fondere 1 parte di minerale di platino e 6 parti di zinco, trattando la massa coll' acido solforico e facendo bollire il residuo coll' acido nitrico. Dopo di aver ben levato questo residuo coll' acqua sopra un filtro, si bagna di alcool per iscacciarne l' acqua; oppure si umetta direttamente coll' alcool dopo il disseccamento; intanto con questo mezzo entra facilmente in incandescenza. Il platino emana allora forte odore di aceto. Sopra una tazza da thè a fondo piano si capovolge una piccola campana di vetro ripiena di alcool. A tal fine si mette prima la tazza sulla campana piena e poi si capovolge. Si fa scorrere un grosso filo di platino sotto l'orlo della campana. Si spande il platino sopra la tazza all' intorno della campana e si copre il tutto con una grande campana di vetro tubulata collocata sur un sostegno di vetro o di porcellana. Si chiude la tubolatura della campana con un pezzo di carta che vi si mette al di sopra. Ovunque l'alcool assorbito dal platino in polvere giunge a contatto dell'aria si ossida senza interruzione e produce $6^4A + 3\dot{H}_2$, che il calore svoltosi in questo fenomeno riduce in vapore, il quale si condensa di nuovo su la pariete interna della campana di vetro e quindi gocciola sul sostegno. A misura che il platino polveroso incomincia a diseccarsi, attrae novella quantità d' alcool dal vaso capo-

volto, contemporaneamente penetra nella campana nel luogo ove si trova il filo di platino, un volume d'aria uguale a quello dell'alcool assorbito dal platino in polvere. Il fenomeno continua in questa maniera, fino a che v'è alcool nella campana. Allorchè la campana tubolata è chiusa in modo da non potersi rinnovar convenevolmente l'aria, oltre l'acido acetico, ottiensi dell'aldeide, dell'acido acetoso, dell'acetato etilico e neutro e basico, come l'ho detto trattando dell'acetale; ed è perciò che convien far l'esperienza in maniera che l'aria possa circolare, e non badare alla perdita de' prodotti volatili, che risulta da simile disposizione.

Ne' liquidi che han sofferta la fermentazione alcoolica, per esempio nel vino e nella birra, una parte del corpo che ha prodotta la fermentazione alcoolica serve a provocare il trasformamento dell'alcool in acido acetico. Privato compiutamente di questo fermento, il liquore spiritoso non si acidifica; nel caso contrario non tarda a diventare acido, tosto che la sua superficie giunge a contatto dell'aria. Per questo motivo i vini forti dai quali la gran quantità d'alcool ha precipitato il fermento, si conservano, ciò che non avviene co' vini deboli. Si mettano, per esempio, due boccie una a fianco dall'altra, per metà ripiene una di vino di Xeres e l'altra di vino di Francia, si otturino e si lascino così per una settimana durante la state, e si troverà che il vino di Xeres avrà conservato la sua qualità, mentre l'altro vino si sarà acidificato.

Sebben l'alcool sia il corpo che serve principalmente di base alla fermentazione acida, pure varie altre materie vegetali son suscettive di soffrir questa fermentazione, senza fermentazione alcoolica precedente. Fra tali sostanze ve n'ha anche di quelle che, secondo ogni apparenza, non danno alcool; in questo caso, è la gomma, la cui soluzione allungata diventa gradatamente acida. Rispetto allo zucchero però, sotto l'influenza di taluni corpi, entra direttamente in fermentazione acida. Uno di questi corpi è la specie particolare di albumina vegetale, che è precipitata dall'acido acetico dal succo spremuto dalle patate e dai tartufi bianchi (*ved.* p. 185). Cominciata che è la formazione dell'acido acetico, quest'acido contribuisce singolarmente ad accelerare la fermentazione. Perciò i fabbricanti di birra e di spirito di vino debbon con la massima diligenza nettare i vasi ne' quali si son fatti fermentare i liquidi, per toglierne tutto l'acido acetico, prima di servirsene di nuovo. Senza questa precauzione la massa si acidificherebbe, durante la fermentazione vinosa, a misura che l'alcool formerebbesi. L'acido acetico è dunque esso stesso un fermento atto a determinare la fermentazione acida; ed il livieto ch'è divenuto acido, il pane inacidito, in una parola i corpi che determinano la fermentazione vinosa posseggono la medesima proprietà, quando la fermentazione acida vi è incominciata. Si cita anche come corpo atto a determinare la fermentazione acetica, la sostanza mucillaginosa conosciuta col nome di *madre dell' aceto*; ma allo stato di purezza è priva di questa proprietà che dee unicamente all'acido acetico che trovasi rinchiuso ne' suoi pori.

Aceto. Il liquido divenuto acido dicesi *aceto*. Si adoperano diverse sostanze per ottener l'aceto; le sue proprietà e l'uso cui si desti-

na variano col variare il modo di preparazione. Il migliore aceto proviene dal vino che ha sofferto la fermentazione acetica, e chiamasi *aceto di vino*. L'acquavite somministra aceto parimenti buono, quando si unisce con 6 ad 8 volte il suo volume di acqua, che vi si scioglie un poco di zucchero e vi si aggiunge del fermento ordinario. Ottiensi un' altra specie d' aceto con un decotto d' una specie inferiore di uva secca che si lascia inacidire, dopo di averle fatto soffrire la fermentazione alcoolica. Per uso di casa si prepara spesso l' *aceto di birra*, facendo un infuso di malto, al quale si fa prima soffrire la fermentazione vinosa, poi la fermentazione acida. In tutte tali occorrenze si adopera, come fermento, il lievito, il pane bollito nell' acido acetico, il tartaro ec. Per quel risguarda i corpi, tranne l' acido acetico che trovasi nell' aceto ottenuto, rimando a quanto ho riferito al proposito de' liquori spiritosi che preparansi con le stesse sostanze.

Le circostanze che debbonsi spezialmente avere in considerazione, allorchè trattasi di rendere la fermentazione acetica pronta e compiuta per quanto è possibile, sono la temperatura e la presenza dell' aria. Quest' ultima dee esser tale, da non perdere troppo aceto coll' evaporazione. La temperatura più favorevole è di 30° a 35°. Maggiore è la superficie del liquore, più è colpito dall' aria, meno tempo occorre per divenire acido. Ma se l' aria si rinnova troppo facilmente, si evapora a questa temperatura avanzata una così grande quantità di liquido, che perdesi molto aceto. Nelle vicinanze di Orleans, secondo Thenard, si prepara molto aceto di vino col metodo seguente. In botti che contengano all' incirca 400 litri, si versan 100 litri di aceto bollente, e quando la botte è nuova, non vi si aggiungono se non otto giorni dopo 10 litri di vino nuovo; dopo altri otto giorni, vi si versano altri 10 litri, e così si continua fino a che le botti sien quasi piene. Tutte queste botti hanno nella parte superiore un' apertura di circa 54 millimetri di diametro, che non si chiude giammai; ordinariamente si situano le une vicino alle altre per quanto è possibile, in luogo ove non si fa fuoco nella state, e che in inverno si riscalda in modo da elevare la temperatura a circa 20°. Quindici giorni dopo l' ultima aggiunta di vino, l' aceto è fatto. Non se ne toglie che la metà, e si aggiungono alla metà restante 10 litri di vino ogni otto giorni. — Un inglese, per nome John Ham, ha recentemente ottenuto un brevetto d' invenzione per un metodo per fabbricar l' aceto d' una maniera molto più speditiva; questo consiste ad accrescere considerevolmente la superficie posta a contatto coll' aria, risultamento al quale si giunge facendo scorrere il liquore che si acidifica sopra fascine rinchiuse nelle botti. La metà superiore di queste è ripiena di fascine dalle quali il liquido cade a stille nella parte inferiore; mercè trompe si fa allora risalire su le fascine, ed in tal guisa continuasi fino al termine dell' acidificazione: 15 a 20 giorni bastano per tale effetto, in ispezialtà quando si rinnova l' aria nella botte, ciascuna volta che un lume vi si spegne. Per poter regolare l' ingresso dell' aria, la botte è forata lateralmente da buchi che si possono aprire e chiudere a piacere. La temperatura dee essere di 30° o meglio di 38°. In Alemagna si è moltissimo perfezionato questo metodo. Si adopera l' acquavite ordinaria allungata con sufficiente quan-

tità di acqua, affinchè vi sieno 9 parti di questo liquido sopra 1 parte di alcool; per conseguenza dell' acquavite di 50 per 100 mescolata con $3 \frac{1}{2}$ a 4 parti di acqua, vi si aggiungono inoltre delle sostanze che contengono un fermento, per esempio, il succo espresso dai tartufi bianchi, o dalle barbabietole, di piccola birra, di zucchero di canna, ecc. Un filetto continuato di questa mescolanza si fa cadere in una botte altissima, provveduta di sfiatatori e ripiena di brucioli, i quali, per incominciare sono stati bagnati nell' aceto forte; il liquido essendo uniformemente diffuso su i brucioli, convertesi, per dir così, intieramente in superficie ed assorbe l' ossigeno dell' aria con tale rapidità, che la temperatura, nell' interno della botte, si mantiene a 30°, ed un filetto d' aceto forte esce continuamente della botte. Per accertarsi che l' aceto così ottenuto non contiene alcool, si fa ordinariamente traversare una seconda volta la botte ripiena di brucioli. È probabilissimo che la spezie del legno de' brucioli esercita inoltre un effetto vantaggioso diverso da quello che risulta dall' accrescimento della superficie, e che in conseguenza talune qualità di legno sieno più attive di altre. In Alemagna si adopera principalmente il legno di carpino. I legni del genere *pinus* non possono adoperarsi perchè guastano l' aceto col comunicargli un sapor di resina.

In questa operazione bisogna badare a far entrar l' aria in quantità sufficiente. Allorchè vi affluisce troppo poca aria, formasi molto aldeide, che è trasportato in istato vaporoso dalla corrente gassosa. Questa circostanza rende ragione d' un fatto che una volta non potevasi spiegare e che consiste in questo, che l' aceto preparato troppo presto non acquista col tempo l' acidità che dovrebbe prendere, se l' operazione fosse più lentamente progredita. Il fabbricante d' aceto può facilmente assicurarsi se questa perdita ha luogo, distillando un saggio di aceto, fino ad ottenere $\frac{1}{10}$ di distillato, e saggiando il prodotto distillato con la potassa, la quale, dando origine alla formazione della resina d' aldeide, colorisce il liquido in bruno, ciò che indica la presenza dell' aldeide. Se l' aria v' affluisce in quantità maggiore di quel ch' è necessario, l' interno della botte si raffredda, e si dissipa troppo grande quantità d' aceto coll' evaporazione. Nell' andamento ordinario dell' operazione perdesi di questa maniera circa $\frac{1}{13}$ dell' aceto.

Nelle case si fa l' aceto lasciando inacidire un liquido spiritoso contenuto in una botte della capacità di 80 a 100 litri; ed a misura che se ne ha bisogno se ne toglie una data quantità per esempio $\frac{1}{8}$ e vi si sostituisce una equivalente quantità dello stesso liquido spiritoso. — Nella campagna si prepara l' aceto di birra in botticine di legno provvedute d' un coperchio lutato; esponendo la birra contenuta in questa botte all' azione del calore, per esempio sopra una stufa, la formazione dell' aceto si compie in 5 a 6 settimane. Potrebbesi credere che, in questo caso, l' ingresso dell' aria non è necessario, ma questa penetra pe' pori del legno e per la giuntura lutata, mentre la svaporazione si trova considerevolmente diminuita per questa disposizione.

Nelle fabbriche di aceto veggonsi raccogliere particolari moscherini (*musca cellaris*) in grandissimo numero; nell' aceto stesso forman-

sì degli animali infusorî conosciuti col nome di *anguille dell'aceto (vibrio aceti)*, che spesso veggonsi senza microscopio. Questi animali debbonsi uccidere: a tale oggetto si fa passare l'aceto a traverso d'una canna di stagno piegata a spira e circondata d'acqua a 90° od a 100°. Le anguille dell'aceto periscono per cagion del calore; inseguito di che si filtra l'aceto per renderlo limpido. Questi animali infusorî non vi si mostrano più. Allorchè si opera in piccolo, si riscalda l'aceto nelle mezzine o nelle boccie, che si mettono in un vaso pieno di acqua nel quale si lascian stare fino a che l'acqua bolle.

L'aceto conservato in vasi ne' quali trovasi a contatto dell'aria che può rinnovarsi perde la sua trasparenza; appoco appoco vi si riunisce una massa gelatinosa, coerente, che sembra sdrucciolevole e gonfiata quando si tocca, e dalla quale non si può con la pressione estrarre il liquido che contiene. Questa massa ha ricevuto il nome di *madre dell'aceto*, perchè si è creduto, a torto, ch'era suscettiva di determinare la fermentazione acida. La maggior parte trovasi nelle botti nelle quali l'aceto è prodotto dalla fermentazione, e ne' vasi che i mercatanti mettono sotto la chiave delle botti da aceto. L'aceto sparso cade in questi vasi, che son talvolta intieramente ripieni di madre di aceto. Allo stato anidro la madre di aceto è perfettamente trasparente e mucillaginosa. Contiene molto aceto che è difficilissimo di spremerne. A poco a poco disseccasi in pelle trasparente, giallognola, che perfettamente rassomiglia ad una membrana animale. Non dà però ammoniaca alla distillazione secca. Nell'acqua e spezialmente nell'aceto, si gonfia a segno da ritornar quasi al suo volume primiero. Privata dell'aceto aderente, è insipida. Producesi a scapito degli elimenti dell'aceto, e questo s'indebolisce in ragione della maggior mole della madre di aceto. È in qualche guisa il prodotto della putrefazione dell'aceto; non formasi nell'aceto concentratissimo, ma nell'aceto diluito: e tanto più facilmente si forma per quanto questo è più debole. Talvolta trovasi un deposito di questa massa gelatinosa nello spirito di vino debolissimo, che si è per lungo tempo conservato; è probabile che in questo caso, tal massa si è formata co' componenti dell'alcool, prima di scorgere i gradi intermedî della formazione dell'aceto.

L'aceto che trovasi in commercio contiene sempre variabili quantità d'acido acetico. Il suo peso specifico non c'insegna nulla rispetto alla sua forza; perchè gli altri corpi sciolti nel liquore contribuiscono ad aumentarne la densità, e perchè l'acido acetico non pesa molto più dell'acqua. Deesi dunque ricorrere per riconoscere la forza dell'aceto alla saturazione con un alcali. Si considera di buona qualità l'aceto ch'esige per la sua neutralizzazione 7 per 100 del suo peso di carbonato potassico anidro, mentre l'aceto ch'è saturato da $5 \frac{1}{2}$ a 6 per 100 di alcali si reputa di qualità mediocre; ma non è facile di determinare con esattezza quanto occorre di carbonato potassico per saturare una data quantità di aceto. Il più semplice modo di operare è quello di servirsi d'ammoniaca caustica, d'una densità o d'un titolo conosciuto. Dopo di avere aggiunto a quest'ammoniaca una quantità sufficiente di tornasole per darle una distinta tinta azzurra, si versa una misura determinata in un cannello graduato, e vi si aggiunge

a piccole porzioni dell'aceto che si saggia, fino a che il colore azzurro del liquido passi al rosso. La graduazione del cannello fa allora conoscere il volume dell'aceto adoperato, e la quantità d'ammoniaca saturata indica la quantità d'acido acetico contenuta in quel volume di aceto. L'aceto debole può rendersi più forte con la congelazione; l'acqua si gela e rimane un liquido più concentrato, che si separa. Nondimeno la parte congelata contiene anche dell'aceto. La miglior maniera di operare è quella di far gelare l'aceto dall'alto in basso, ed a togliere di tratto in tratto la crosta gelata.

L'aceto talvolta si falsifica con acidi minerali. Questa frode può già scoprisi al sapore d'un simile aceto ed all'azione che spiega su i denti; la quale produce una sensazione particolare, propria di questi acidi. Per pruovare la presenza dell'acido solforico, si versa nell'aceto un sale baritico, il quale forma coll'acido solforico un precipitato insolubile nell'acido idroclorico. Si riconosce la presenza dell'acido nitrico versando nell'aceto poche stille d'acido solfo-indacottico che perde all'istante stesso il suo colore azzurro e passa al giallo. Finalmente se l'aceto contiene l'acido idroclorico, il nitrato d'argento vi produce un precipitato insolubile nell'acido nitrico. Giova il soggiungere che l'aceto molto spesso contiene del tartaro, ma il precipitato prodotto in questo caso dai sali baritici od argentici si scioglie negli acidi. — Secondo Kuhn ogni aceto che contiene anche una piccolissima quantità d'un acido minerale, viene intorbidato da una soluzione di tartrato antimonico-potassico. Dicesi falsificarsi talvolta l'aceto con talune materie vegetali àcri, come il *capsicum annuum*, il *daphne mezereum*, ecc. Un simile aceto saturato da un alcali, conserva un sapore acre, che fa agevolmente conoscere queste sostanze straniere.

Per privar l'aceto delle materie straniere che può contenere, si distilla in vaso di rame che abbia un refrigerante di stagno. L'acido acetico essendo meno volatile dell'acqua, al principio della distillazione questa passa quasi sola. Si getta una quantità del liquido distillato in primo luogo, uguale all'incirca ad un quarto del volume dell'aceto distillato, e si raccoglie il liquido che dopo distilla, fino a che incomincia a diventare empireumatico. Verso la fine dell'operazione rimane una massa estrattiforme, acidissima (*sapo aceti*), che diventa facilmente empireumatica (1). Per prevenire questo inconveniente, si prescrive di mescolare all'aceto nel lambicco la metà del suo peso di carbone di legno minuto, ben calcinato. Se malgrado questa precauzione l'aceto stillato avesse sapore empireumatico, gli si potrebbe togliere col carbone animale.

L'aceto distillato è senza colore, ma non ha l'odore ed il sapor spiccato ed acido dell'aceto non distillato. Ciò dipende da che l'aceto contiene un poco di etere acetico, che si evaporizza al principio della distillazione, coll'acqua che si getta; inoltre distilla simultaneamente un corpo volatile, particolare, non ancora esaminato, ed al quale

(1) Allorchè si prepara l'aceto in grande, per esempio per uso delle fabbriche di cerussa, si raccoglie questa massa, si unisce con la metà del suo volume di acqua, e si sottomette ad una seconda sublimazione.

quest' aceto dee il sapor particolare che lo distingue dall' aceto non distillato. Allorchè si satura l' acido distillato con un alcali e si svapora il liquore, questo corpo a poco a poco distruggesi coll' azione dell' aria, e colorisce allora il liquore prima in giallo, poi in bruno. Sotto di questo risguardo questo corpo si comporta come l' aldeide.

. L' acido acetico non è il solo acido che producesi con la fermentazione. L' acido acetico non sembra appartenere se non alla trasformazione dell' alcool; allorchè un liquido che ha la proprietà di acidificarsi non soffre la fermentazione alcoolica, produce altri acidi. Ho già detto che il succo di barbabietole acidificato ed il latte divenuto acido, contengono l' acido lattico. Similmente, le sperienze di Liebig han pruovato che l' acido del *saulcraut* è l' acido lattico. Nella salda che si acidifica, producesi ancora un acido diverso, e s' ignora, se con questo mezzo, le materie vegetali differenti danno varî altri acidi. In tutt' i casi è probabile che la spezie di acido che formasi dipende principalmente dal corpo ch' esercita l' azion catalitica come fermento. La furmazione dell' acido lattico mercè lo zucchero contenuto nel succo delle barbabietole spiegherebbesi facilissimamente ammettendo una precedente fermentazione alcoolica. In fatto 3 atomi di alcool $= C^6H^{18}O^3$ e 6 atomi d' ossigeno atmosferico danno 1 atomo d' acido lattico e 4 atomi d' acqua $= C^6H^{10}O^5 + 4\ H_2O$.

Questa spiegazione è fondata sopra una fermentazione alcoolica precedente. Ma se questa fermentazione non accade, o succede molto incompiutamente nel succo delle barbabietole, come nel latte, è probabile che tutta la porzione divenuta alcoolica in questi corpi passa allo stato di aceto. La formazione dell' acido lattico appartiene ad una specie affatto particolare di trasformazione catalitica, analoga a quella che si produce nella trasformazione dell' amido in gomma di amido od in destrina, e distinta dall' assenza della fermentaziune alcoolica.

In quest' opera noi abbiamo ammesso per la composizione dello zucchero, la formula $C^{12}H^{20}O^{10}$, che ora è generalmente adottata. Ma non abbiamo altro mezzo per calculare il peso dell' atomo, tranne quello di determinare la quantità che si combina con 1 atomo d'una base inorganica; e quando vi sono varie combinazioni, di preferire la base che somministra la combinazione più stabile. Applicando questo metodo allo zucchero, troviamo che le combinazioni di questo corpo coll' ossido piombico, la calce, la barite, ecc. son composte per esempio di $\dot{P}b + C^6H^{10}O^5$, di maniera che 1 atomo di zucchero $= 2\ C^3H^5 + 5\ O$. Paragonando la composizione del composto di zucchero e d' ossido piombico con quella del lattato piombico, si trova che quest' ultima è ugualmente $\dot{P}b + C^6H^{10}O^5$. Per conseguenza lo zucchero e l' acido lattico sun corpi isomerici. Lo zucchero cristallizzato è composto di $2\ (^{6}_{10}\dddot{S}) + \dot{H}2$, aggiungendo 1 altro atomo di acqua combinata, ottengonsi 2 atomi d' acido lattico idrato $= 2\ (^{6}_{10}\bar{\bar{L}}) + 2\ \dot{H}2$, e questa trasformazione vien prodotta dall' influenza catalitica dell' albumina delle barbabietole, o di un altro corpo che vi si trova, senza che sia necessario che si assorba l' ossigeno atmosferico. Come ho già descritto nel tomo precedente, l' acido lattico ed i fenomeni di

fermentazione che accompagnano la sua produzione, non mi rimane se non ad aggiungere poche parole su l' acido della salda.

Acido della salda. Chevreul ha trovato che la salda di amido divenuta acida contiene un acido volatile particolare, al quale la salda dee l'odor suo disaggradevole, che avvertesi ne' libri di recente ligati, nelle carte da gioco, ec. Ma come quest' acido, che sembra essere un prodotto dell' azione ch' esercita l'aria su la salda, non è stato descritto da Chevreul con bastevoli particolarità, non ne posso far conoscere le sue proprietà distintive. La salda inacidita contiene pure dell' acido nanccico.

3. *Della putrefazione.*

L' ultima specie di fermentazione o di alterazione spontanea delle materie vegetali si è distinta col nome di putrefazione. I fenomeni che presenta ed i prodotti che ne risultano sono assai più svariati di quelli delle fermentazioni precedenti; ma sono stati molto meno esaminati, ed in conseguenza sono meno noti. Le materie vegetali non tutte hanno la medesima tendenza a soffrir la fermentazione putrida. Gli acidi vegetali forti, gli alcali vegetali, le resine, gli olii grassi e gli olii volatili non entrano in putrefazione; all' opposto i corpi i quali, oltre il carbonio, l' idrogeno e l' ossigeno, contengono il nitrogeno e lo zolfo si putrefanno facilmente. — Col disseccamento si previene la putrefazione, e sebbene taluni corpi solidi ed insolubili sieno a poco a poco distrutti dall' aria, ciò non avviene quando son preservati dall' umidità. I corpi più putrescibili, come l'albumina vegetale ed il glutine, si conservano indefinitamente, dopo essere stati disseccati (1). Così un corpo non entra in putrefazione, se non in proporzione dell' acqua di che è impregnato. Ma la presenza dell'acqua non basta; senza ossigeno non avviene putrefazione o è così lenta che sembra essersi sospesa. Su tal circostanza è poggiato il metodo di Appert, di conservare per lungo tempo le materie vegetali. Appert empie, per esempio, di piselli verdi freschi un fiasco di vetro, l'ottura esattamente, lo liga con lo spago ed impecia il turacciolo, mette poi il fiasco in un vaso pieno di acqua che inseguito riscalda fino al bollimento. I piselli nel mentre si riscaldano assorbono l' ossigeno dell'aria contenuta nel fiasco che non è più surrogato dall'ossigeno esterno. I piselli si conservano senza alterazione per un anno intiero. Ma se il turacciolo non chiude esattamente, l' aria penetra nel fiasco, vi si rinnova, e determina sollecitamente la putrefazione de' piselli che emanano allora un odor di putrido. Si possono col medesimo spediente conservare le materie vegetali ed animali. Basta per tale obbietto collocarle in vasi perfettamente chiusi e riscaldarvele lentamente fino a 100°. L' ossigeno dell' aria contenuta ne' vasi è assorbito per effetto d' una reazione, che non è un principio di putre-

(1) Ammettesi che la conservazione delle materie organiche coll' alcool, col sale o con lo zucchero, è similmente basata sopra una specie di disseccamento, e si reputa che l' acqua di che è imbevuta la materia organica perde, dopo essere stata mescolata coll' alcool, col sale o con lo zucchero, la proprietà di contribuire alla putrefazione.

fazione e le materie organiche si trovano allora in un' atmosfera di gas nitrogeno e di gas acido carbonico, novellamente prodoto (1). — In tal guisa l'aria e l'acqua sono le condizioni essenziali per determinare una sollecita putrefazione.; la loro influenza però non si esercita che coll' aiuto del calore; avvegnachè al di sotto di 0°, temperatura in cui l'acqua si congela, le materie organiche non soffrono alterazione di sorta. Abbiam veduto degli animali antidiluviani rinchiusi in montagne di diaccio, dalle quali si estrassero quando queste digelarono, senza che avesser sofferto putrefazione, sebbene fossero restati un circa 6000 anni nel ghiaccio. Le materie organiche si conservano benissimo anche ad alcuni gradi sopra lo 0°; ma da 6° a 7°, i fenomeni di scomposizione incominciano a manifestarsi dopo qualche tempo; da 15° a 18° la putrefazione vi si appalesa sollecitamente, e da 20° a 30° si produce e continua con grande rapidità. Stabilita che si è una volta la putrefazione, sollecitamente si estende, ciò che può indurre a credere che i prodotti che ne risultano son parimenti dotati della proprietà d' eccitare una reazione, somigliante a quella che ne determina la formazione.

I corpi organici che imputridiscono all'aria libera assorbono l'ossigeno, ma di rado lo ritengono, giacchè ordinariamente svolgono un volume di gas acido carbonico uguale a quello dell' ossigeno assorbito. Allorchè l'aria non colpisce tutti i punti de' corpi organici che si putrefanno, la superficie di questi corpi presenta fenomeni diversi dell' interno della massa. Ne' luoghi ne' quali l'aria è in pieno contatto con la materia organica, tutto rimane ossidato, di maniera che il carbonio passa ad acido carbonico, l' idrogeno ad acqua, ed il nitrogeno ad acido nitrico. Ma quando l' ossigeno non è, od incompiutamente, a contatto con la materia organica che si putrefà, l' idrogeno si combina con gli altri elementi, cioè col carbonio, col nitrogeno, col solfo, col fosforo. Protrebbe anche essere che una porzion dell' idrogeno fosse somministrata dall' acqua scomposta. La mescolanza di queste combinazioni d' idrogeno e la loro volatilizzazione, fa emanare alle sostanze in putrefazione un odor così spiacevole. Le materie vegetali che contengono soltanto carbonio, idrogeno ed ossigeno, si scompongono, senza emanare odore disaggradevolissimo; le materie nitrogenate al contrario puzzano fortemente, e per poco che contengono fosforo o zolfo, l'odore che emana il corpo in putrefazione diventa insoffribile. Finora verun chimico si è occupato a determinare in modo speciale i cambiamenti chimici, che accompagnano la putrefazione, e le proprietà de' prodotti che ne risultano.

Se si ammucchiano delle materie vegetali, vi si desta, in ispezialtà quando il tempo è caldo, una reazione tra i loro elementi, inseguito della quale la temperatura s' innalza, si svolge dell' acqua in forma vaporosa densa, e la massa infin si riscalda a segno che si ac-

(1) Un altro modo di conservazione meno certo del precedente: è d' introdurre le materie organiche nel butirro fuso o nell' olio, i quali le preservano dal contatto dell' aria. Nel 1826 gli scavi fatti a Pompei fecero scoprire alcune boccie piene d' ulive che erano state conservate nell' olio, e le quali erano in ottimo stato, sebben l'olio divenuto rancido si trovasse cambiato in acidi grassi.

rende e brucia. Il principio di questa reazione, ed il suo progredire fino al momento dell' ignizione, è certamente una specie di putrefazione, ma ignorasi quali sono i cambiamenti chimici che l'accompagnano e che fan progressi tanto rapidi da riscaldar la massa a così alto grado. La medesima reazione presenta molto spesso il fieno, allorchè si mette nelle tettoie, quando è ancor umido: si riscalda allora, emana odor particolare e non tarda ad accendersi, se non si è sollecito di spanderlo e di seccarlo.

Le materie organiche ricoperte di acqua anche imputridiscono, ma producono diversi fenomeni di quando imputridiscono all' aria. La reazione spessissimo incomincia con la produzione di animaletti microscopici viventi e dotati di moto, che si son detti *animali infusorii*. Al cominciamento della putrefazione, parecchie generazioni di questi animali si succedono, muoiono e spariscono, mentre i loro elementi concorrono alla produzion de' fenomeni della putrefazione. L'acqua agisce sciogliendo le parti solubili delle materie organiche, che sono distrutte alla superficie dell' acqua dall' azione dell' aria, e che assorbono l' ossigeno che l' aria cede all' acqua. In questo modo le parti insolubili son prima preservate dalla distruzione, che non può succedere senza il concorso dell'aria; ma gradatamente i corpi disciolti sono scomposti, l' ossigeno penetra nell' acqua, e la distruzione si propaga alle parti insolubili. Ma questa reazione succede lentissimamente, ed i corpi ammassati al fondo dell' acqua, in maniera che l'aria non possa penetrar fino ad essi, possono sufficientemente resistere per migliaia di anni, da poterne riconoscere ancora l' origin loro.

Finalmente noi ammettiamo che una terza specie di putrefazione ha lasciato i residui d'un mondo organico distrutto, che troviamo sotto la terra allo stato di lignite, di carbon fossile e di formazioni analoghe. L' esame di questi corpi ci ha convinto, che l'ordine delle cose alla superficie del globo non è sempre stato quale ora lo troviamo. Se n' è conchiuso con molta probabilità, che la temperie di calore del nostro globo era un tempo, e ad un' epoca remotissima, molto più elevata che ora non è, che questo calore era ad esso proprio, e che l' ha a poco a poco perduto per irraggiamento; che a quell' epoca alla superficie della terra crescevano de' vegetabili, le cui specie corrispondenti, non vegetano ora se non sotto i tropici; e che la terra era allora abitata da animali, le cui razze sono intieramente estinte. Si è del pari dimostrato, per quanto questo soggetto lo consentiva, che queste vegetazioni magnifiche sono state ricoperte da strati di terra e da frantumi di roccie, in sulle prime penetrati di acqua e trasportati da violente catastrofi, la cui storia, è ignota e le cagioni non possono determinarsi nemmeno in modo ipotetico. Inoltre stimiamo poter conchiudere da tali indagini, che dopo questi avvenimenti, nuovi esseri, ed in ispezialtà piante di specie nuove sono apparse alla superficie della terra, e che anch'esse da novelle catastrofi sono state seppellite. Infatti si son trovati nell' interno della terra, ed a diverse profondità, de' residui di corpi organici di natura diversa, che sembrano esser periti in epoche differenti, e che per conseguenza non tutti son dimorati lo stesso tempo sotterra. È probabile ancora che questi corpi sono stati ricoperti di terra a temperature diverse. Questi

corpi organici sono ora in uno stato affatto diverso da quello quando furono sepolti; molti di essi però han così bene conservato le forme loro esteriori, che possiamo farci un' esatta idea del loro aspetto primitivo, e determinare gli ordini e le famiglie cui appartenevano.

Le alterazioni che hanno essi sofferto posson considerarsi come una specie di putrefazione, che si è prodotta in circostanze particolari, quasi con assenza compiuta dell'aria, in migliaia di anni, e sotto una pressione enorme, che opponevasi allo svolgimento de' corpi gassosi, che trovansi compressi nelle crepaccie e nelle cavità di queste masse. Quando si giunge, pognam caso, nello scavo delle miniere di carbon fossile, in molta vicinanza di simile serbatoio, e questo trovasi per una delle sue crepacce in comunicazione con la miniera del carbon fossile, il gas scappa, e talvolta avviene che vi abbisognano mesi intieri per mettersi in equilibrio con l'atmosfera sebben continua ad uscire con tale una violenza, che l'aria della miniera diventa esplosiva. Ordinariamente questo gas consiste in gas carburo tetraidrico $= CH^4$. I fenomeni che presenta questa specie di putrefazione lenta son del resto ignoti, il solo che possiam fare è di studiare la natura de' prodotti che ha rimasti.

Quantunque la putrefazione non consista, in queste diverse circostanze, che in una produzione di nuovi corpi, i quali poi si risolvono in altri, reazione che continua fino a che non rimangono se non delle combinazioni binarie od inorganiche, siam privi d'una conoscenza chimica di questi prodotti successivi, e tutte le indagini finora fatte, riferisconsi agli ultimi prodotti, che più lungamente si conservano, e più lentamente trasformansi in prodotti binari.

Dividerò tali prodotti, a norma delle circostanze nelle quali hanno avuto origine, in prodotti della putrefazione 1) alla superficie della terra; 2) nell' acqua; 3) nell' interno della terra.

1) Prodotti della putrefazione alla superficie della terra.

Le materie vegetali che imputridiscono alla superficie della terra alla fine lasciano una massa bruna nericcia, polverosa, che ha ricevuto il nome di *terriccio (humus)*.

Tutta la vegetazione di un anno, che si spegne al giunger dell' inverno, convertesi a poco a poco in terriccio che si unisce alla terra in cui la pianta vegetava; da ciò deriva che la superficie estrema della terra contiene da uno a parecchi centesimi di terriccio, che serve al nutrimento della seguente vegetazione. Il terriccio qual rinviensi nella terra è spesso mescolato co' prodotti d' una putrefazione meno avanzata, od anche con una gran quantità di radici dilicate. Se si esamina il terriccio, qual s' incontra in una terra coltivata, si trova consistere in una massa mescolatissima; ma è sempre possibile di estrarne le parti che lo distinguono.

Durante la trasformazione delle materie vegetali, in terriccio, la prima porzione della loro massa cambiasi in una sostanza nero-bruniccia, che ha tutte le proprietà dell' apotema, qualora se n' è separato l' estratto non alterato che l' apotema con esso trasporta. I sali

ad acidi organici, contenuti nella materia vegetale, son distrutti, di maniera tale che gli clementi dell'acido, si risolvono in acqua ed in acido carbonico, mentre che la base si combina col corpo analogo all'apotema che fa parte del terriccio. I sali ad acidi inorganici si conservano, purchè non sieno solubili, nel qual caso la pioggia li toglie. Inoltre il terriccio contiene un corpo poco solubile in acqua, che colorisce questo liquido in giallo, ed un corpo carbonoso, totalmente insolubile, che sembra essere un de' prodotti d'una distruzione più inoltrata delle materie organiche.

Per dare un esempio di compiuta formazione d'un terriccio d'origine vegetale, riprodurrò i risultamenti dell'analisi alla quale Braconnot sottopose il grano, che era rimasto per molti secoli, in un sito umido, le cui aperture erano ingombrate da terra, di cui erasi obbliata l'esistenza, fino a che il caso lo fece scoprire. I grani avevano conservato la forma loro, ed il lucido della loro pellicola esterna, ma eran neri, e sotto la più leggiera pressione riducevansi in polvere nera. L'acqua con cui si facevano bollire si coloriva in giallo, e dopo la disseccazione rimaneva una massa salina, d'un giallo bruniccio, che bruciava detonando, quando si riscaldava, e che, oltre la sostanza citata, solubile nell'acqua, conteneva nitrato potassico, nitrato calcico ed un poco di cloruri potassico e calcico. I nitrati erano il risultamento dell'ossidazione del nitrogeno contenuto nel glutine e nell'albumina vegetale e della combinazione dell'acido nitrico prodotto con le basi, precedentemente combinate con gli acidi vegetali. Il peso di questa massa solubile nell'acqua, compresivi i sali e tutti gli altri principi, non giungeva oltre 1 1/2 per 100 del peso del grano nero. Allorchè si fece bollire coll'alcool la parte insolubile nell'acqua, l'alcool sciolse un leggiero vestigio d'una sostanza bruna, che restò dopo l'evaporazione dell'alcool, ed aveva la consistenza della cera. La massa spossata dall'acqua e dall'alcool bollenti, si riscaldò dolcemente con debole lisciva di potassa caustica, che ne fu saturata e colorita in bruno nericcio, e si continuò questo trattamento, fino a che novella lisciva di potassa non disciolse più nulla. Questa sostanza fu precipitata dalla dissoluzione con un acido. Era il corpo analogo all'apotema ch'è stato già menzionato, ed il cui peso giungeva a 26 1/2 per 100. La porzione di materia insolubile nell'alcali conservò la medesima apparenza. Trattata coll'acido idroclorico allungato, cedette a questo una certa quantità di calce, d'ossido ferrico e di fosfato calcico. Il residuo fu trattato con la potassa, che s'impadronì di novella grandissima porzione del corpo analogo all'apotema. Questo era, dietro ciò, combinato con la calce e resisteva in questo stato all'azione dalla potassa. La combinazione calcare era di 42 centesimi. Li 30 per 100 rimanenti consistevano in una materia nera carbonosa, insolubile in questo disolvente.

Se si tratta la terra coltivata allo stesso modo, perviensi ad analoghi risultamenti, con la sola differenza che la polvere terrosa inorganica trovasi mescolata co' prodotti che si ottengono, mentre che non si rinvengono i sali solubili, i quali sono ordinariamente sciolti e trasportati dalla pioggia.

La putrefazione delle piante e degli animali nello strato superio-

re della superficie terrestre produce un grandissimo numero di sostanze differenti, che più o meno lungamente si conservano senza alterazione, e che siam giunti a separare le une dalle altre. È certo che si perverrà un giorno a risolvere questo problema ed a riconoscere queste sostanze in quel si contiene nella terra, quando si sarà giunto ad ottenere ciascuna di loro allo stato isolato. Finora non ne conosciamo se non un piccolo numero, e quelle in ispezialtà che sono in maggiore abbondanza nella terra.

Da quanto precede abbiam veduto, che sotto l'influenza del calore, gli acidi diluiti trasformano lo zucchero, la gomma e l'amido in una sostanza bruno-nera, alla quale danno il nome di *acido umico*, perchè forma uno de' componenti principali dell'*humus* (terriccio), di cui talvolta forma parecchi centesimi in peso. Questa sostanza formasi anche nella combustione del legno; trovasi nella fuliggine de' camini, ciò che spiega l'azion fertilizzante del fumo sulla terra, e di cui si profitta in talune contrade settentrionali di Svezia e di Norvegia. Braconnot ha fatto conoscere che formasi allorchè trattansi le materie vegetali coll'idrato di potassa ad avanzata temperatura, come l'ho riferito trattando della distruzione delle sostanze vegetali con gli alcali. In tutt'i casi, ottengonsi due modificazioni, allo stato acido ed a quello di materia indifferente, che abbiam distinte co' nomi di *acido umico* e di *umina*. Han ricevuto varî nomi. Si son dette acido dell'*humus*, *ulmina* ed *acido ulmico*: ho addotte le ragioni che militano contro questi nomi, esponendo l'analisi della corteccia di olmo. Una volta mi serviva de' nomi di *geina* e di *acido geico* (da γη terra), ma preferisco il nome di *umina* perchè è più adattato per tutt'i rispetti. Allorchè si tratta il terriccio coll'acqua, ordinariamente si ottiene una soluzione gialla la quale, svaporata a bagno-maria, rimane un estratto giallo. Ridisciolto quest'estratto in piccola quantità d'acqua, rimane un deposito abbondante, che contiene dell'acido umico. La soluzione reagisce debolmente a modo degli acidi, e l'estratto somministra de' prodotti ammoniacali con la distillazione secca. Quest'ammoniaca, che mostra la presenza dell'azoto nell'estratto, proviene da un prodotto della putrefazione, formatosi co' componenti dell'albumina vegetale e del glutine, contenuti nell'orina e nello stabbio degli animali. Nel legno fradicio questo prodotto si trova allo stato di mescolanza coll'umina e l'acido umico, e può separarsene col metodo che in appresso descriveremo. Questo prodotto può anche formarsi in modo tutt'altro che con la putrefazione; val dire nella maniera già indicata trattando dell'azione dell'acido nitrico sul carbone di legno. Questo corpo ci sarebbe parimenti ignoto, se non fosse stato trovato per caso esente d'umina. Io lo rinvenni per la prima volta analizzando l'acqua della sorgente di Porlu, nell'Ostrogotia, che ne contiene una così gran quantità che n'è colorita in gialliccio. Per questo motivo gli diedi il nome di *acido crenico* (da κρηνη sorgente). Un altro nome gli sarebbe forse meglio convenuto, ma ho stimato dovermi attenere alla circostanza che lo fece scoprire. Si trova nell'ocra che si deposita da varie acque ferruginose, nelle ocre native e nelle miniere di ferro delle paludi: questi corpi lo contengono allo stato di sotto-sale di ferro. Incontrasi in combinazione della silice ne' residui rilevanti

d'involucri d'animaletti infusorî, che han ricevuto il nome di farina fossile e di schisto da polire, e ne' quali è evidentemente un prodotto della putrefazione degli animali, che erano coperti da tali integumenti. — Allorchè quest'acido giunge a contatto dell'aria, si altera e si trasforma in un corpo bruno, poco solubile, elettro-negativo, azotato, dotato di proprietà esteriori intieramente somiglianti a quelle dell'acido umico, ed al quale ho dato il nome di acido apocrenico. Tali sono i corpi che rinvengonsi nell'estratto acquoso del terriccio.

Allorchè, dopo di aver trattato l'estratto acquoso coll'acqua, si bagna coll'acido idroclorico, questo scioglie della calce e della magnesia, e forse anche una piccola quantità di allumina e di ossido ferrico. Inseguito di che la potassa estrae dalla parte non disciolta una gran quantità d'acido umico, che era combinato con le basi, tolte dall'acido idroclorico. Tuttavia, dopo l'azione dell'alcali, rimane ancora una sostanza nera o bruno-nera, che trovasi mescolata ai componenti inorganici della terra e che si è detta carbone di terriccio, o terriccio carbonoso. Questa sostanza non è probabilmente se non la modificazione indifferente dell'acido umico, cioè l'umina.

Acido umico, *ed umina* (acido geico e geina). Queste due modificazioni della medesima sostanza trovansi nel terriccio; ma sembra che l'umina vi si trovi essa stessa in due modificazioni, una delle quali facilmente si trasforma in acido umico sotto l'influenza delle basi, mentre l'altra conserva il suo stato indifferente. Riferirò intanto le sperienze che si son fatte sull'umina e sull'acido umico, prevenendo il leggitore, che, quale si è ottenuto coll'azione degli acidi allungati sullo zucchero, l'acido umico non era probabilmente puro, ma mescolato di acido crenico, d'acido apocrenico e forse di vari altri corpi, di guisa che le sperienze comparative che si potranno in appresso fare, operando sull'acido umico puro, daranno certamente de' risultamenti che per diversi risguardi differiranno da quelli che son per riferire. Nello stato in cui l'acido umico s'incontra nella terra sembra essere un corpo perfettamente neutro, non reagisce nè come gli alcali, nè come gli acidi, e non ha azione su la carta di tornasole. È poco solubile nell'acqua che colorisce in giallo-pallido, anche meno solubile nell'alcool, ed insolubile nell'etere. Esposto all'azione del calore, s'accende, brucia prima con fiamma, come esca, emanando odor particolare, molto rassomigliante a quello della torba in combustione. Sottoposto alla distillazione secca si scompone, dà la metà del suo peso d'un carbone di lucentezza metallica, dell'olio empireumatico, un'acqua acida contenente acido acetico e talvolta dell'ammoniaca, del gas carburo d'idrogeno ed un poco di gas acido carbonico. Se si sospende l'acido umico nell'acqua e si fa questa attraversare da una corrente di cloro, questo l'imbianchisce e ne precipita un corpo resinoso bianco. Il iodo non v'ha azione. Se si aggiunge un acido ad una soluzione alcalina d'acido umico, questo n'è precipitato. Se non se ne precipita la totalità dell'acido umico, la parte precipitata ritiene in combinazione una piccola porzione della base, e rimane, allorchè si brucia, poche ceneri alcaline. Se, all'opposto, si versa un eccesso di acido nella soluzione alcalina, il liquore si scolora ed il precipitato arrossisce fortemente la carta di tor-

nasole, proprietà che non gli si può togliere lavandolo coll' acqua. Finchè il liquore che passa pel filtro contiene dell' acido libero, esso è senza colore; inseguito incomincia a colorirsi, ed infin scioglie fino ad 1/3 per 100 del suo peso della massa precipitata. Trovasi allora mutato in acido umico idrato, e le sue proprietà elettro-negative diventan chiare. Varî chimici han cercato di stabilire che la sua proprietà di arrossire la carta di tornasole dipendeva da una combinazione chimica dell' umina coll' acido adoperato per la precipitazione. Ma io ho trovato che l' umina precipitata coll' acido idroclorico, lavata diligentemente e combinata con la potassa, produceva un sale che dopo essere stato bruciato, rimaneva del carbonato di potassa, nel quale i metodi ordinarî non iscoprivano il menomo vestigio di cloro. Tuttavia, nelle descrizioni dell' umina, si sono, in generale, fissate le proprietà di quella precipitata e di quella che non è stata alterata. L' umina che arrossisce la carta di tornasole è la stessa, quale che sia stato l' acido adoperato per precipitarla. La sua soluzione acquosa saturata è d' un bruno-giallognolo, e la combinazione è precipitata di nuovo da un acido, tranne l' acido carbonico ed il solfido idrico. Raccolta sopra un filtro è in massa gelatinosa, di sapore agretto, astringente, e col disseccamento si ristringe grandemente e si rapprende in grumi d' un bruno-carico quasi nero, a frattura vitrea, che non si sciolgono più nell' acqua dopo di essere stati perfettamente disseccati. La soluzione acquosa dell' acido umico è precipitata dai sali piombici, stagnosi e ferrici; ma non è intorbidata dalla gelatina, dall' albumina, dall' amido, dalla gomma, dal concino, dalla soluzione di sapone. Secondo Braconnot, è precipitata da una mescolanza di soluzione di gelatina e di acido gallico. L' acido umico si scioglie difficilmente ed incompiutamente nell' alcool. La soluzione fa rossa la carta di tornasole, mentre che la parte non disciolta non ha azione su questa carta reagente, sebben conservi ancora la proprietà di combinarsi con la potassa. L'acido umico rimun distrutto dagli acidi concentrati. L' acido solforico lo scioglie prendendo un color nero, carbonizzandolo, svolgendo gas acido solforoso, e rimanendo per residuo i prodotti ordinarî che risultano dall' azione di quest' acido. Coll' aggiunta del perossido di manganese si svolge del gas acido carbonico. L' acido nitrico scioglie e scompone l'acido umico con isviluppo di gas ossido nitrico, e di gas acido carbonico. Se si svapora la soluzione a consistenza di sciroppo e si unisce coll' acqua, si precipita una sostanza polverosa, amara, particolare, e si trova, nella soluzione, del concino artifiziale e dell' acido ossalico.

L' acido umico forma con gli *alcali* delle combinazioni solubili. Quando si adopera un eccesso di acido umico, gli alcali caustici sono in modo neutralizzati da questa sostanza, che perdono ogni reazione. Sotto di questo aspetto si comporta come il glutine, l' albumina vegetale, il bruno d' induco, lo zucchero di liquirizia, l' apotema ed altri corpi non acidi. Durante l' evaporazione, la soluzione somministra una massa nera, che diventa splendente col perfetto disseccamento, si screpola e si riduce facilmente in polvere. Si ridiscioglie nell' acqua, il suo sapore è debole, amaro, disaggradevole. L'ammoniaca caustica somministra una massa analoga, solubile nell' acqua

che, durante l'evaporazione abbandona l'eccesso dell'alcali adoperato. L'acido umico non si scioglie sempre ne' carbonati alcalini; allorchè vi si scioglie, questi carbonati si trasformano, metà in umati, metà in bicarbonati. Bollendo la soluzione il bicarbonato si scompone con isviluppo di gas acido carbonico, e di questa maniera l'acido umico scaccia tutto l'acido carbonico. Se si svapora una soluzione di acido umico nel carbonato ammonico, ottiensi un residuo contenente dell'umato ammonico neutro. La soluzione dell'acido umico nella potassa caustica in eccesso, assorbe l'ossigeno dall'aria ed a capo di qualche tempo l'alcali è in parte carbonato. L'acido umico forma con le *terre alcaline*, combinazioni polverose pochissimo solubili, che rassomigliano esternamente all'acido. Il miglior modo di ottenerle è quello di mescolare una soluzione del sale ammonico, con la soluzione d'un sale terroso; la combinazione con la terra si precipita e può esser separata con la filtrazione dall'acqua-madre soprannotante. In istato umido questi composti son leggermente solubili in acqua. Dietro le sperienze di Sprengel, 1 parte di geato baritico si scioglie in 5200 parti di acqua, 1 parte di geato calcico in 2000 parti di acqua, ed 1 parte di geato (umato) magnesico si scioglie in 160 parti d'acqua fredda. Questi stessi composti esigono per disciogliersi minor quantità di acqua bollente. Perfettamente disseccati non si sciolgono più. All'aria, la base si combina in parte coll'acido carbonico, ed il carbonato che ne risulta rimane allo stato di mescolanza con una combinazione di geina e di base analoga al sursale. I carbonati alcalini scompongono i geati terrosi; sciolgono la geina e rimangono la base allo stato di carbonato. Secondo Sprengel, i geati calcico e magnesico si sciolgono negli alcali caustici fissi e nel carbonato ammonico. Altri chimici non son giunti al medesimo risultamento, e secondo essi, il geato potassico trattato coll'idrato calcico precipita tutta la geina. Il *geato alluminico* si precipita quando si unisce una soluzione di allume con una soluzione di geato potassico od ammonico. Secondo Sprengel resiste all'azione scomponente degli acidi, di maniera che è difficile d'estrarne la geina priva d'allumina. Ottiensi una combinazione con eccesso d'allumina, facendo digerire una soluzione di geato ammonico coll'idrato alluminico.

Il geato ammonico produce nella soluzione de' sali *manganosi* un precipitato che si scioglie in 1450 parti d'acqua fredda, e che è solubilissimo nell'ammoniaca, ma che è insolubile nella potassa o nella soda. I sali *ferrosi* non ne sono precipitati. I sali *ferrici* danno un abbondante precipitato, che si scioglie facilmente negl'idrati e ne' carbonati alcalini, e che, per disciogliersi in acqua, esige 2300 parti di acqua. Secondo Sprengel la soluzione acquosa del geato ferrico non reagisce sul cianuro ferroso-potassico, sul solfido idrico, su la soluzione di concino o di acido gallico, se non dopo essere stato mescolato con un acido. Da questo potrebbe conchiudersi, che l'ossido ferrico fa l'uffizio in questa combinazione d'elemento elettro-negativo, ciò che per altro non dovrebbe impedire la reazione del solfido idrico. Il geato potassico precipita i sali *piombici* e *rameici*. Il geato piombico si scioglie nella potassa caustica, e secondo Sprengel, il piombo non è precipitabile da questa soluzione nè dal gas solfido idrico,

nè dai solfoidrati. Il geato rameico è solubile negl' idrati e ne' carbonati alcalini. Il *nitrato argentico* non precipita totalmente la soluzione di geato potassico; il *cloruro aurico* ne riman colorito in porpora, senza esser precipitato.

Sprengel che ha descritto queste combinazioni, ha cercato di determinare la composizione e la capacità di saturazione della geina, considerata come acido. Ma è egli giunto a risultamenti diversi per ciascuna base, per esempio: ad 1, 2 per la potassa; a 5,58 per l'ammoniaca; a 4, 8 per l' ossido ferrico; a 4,54 per l' allumina. Un geato baritico, considerato come basico, ha dato 4, 88, mentre il geato neutro ha dato 1,98. È chiaro che l'acido umico e le sue combinazioni saline, quali si sono estratte dal terriccio, non sono state affatto pure, come sarebbe stato necessario per esperienze analitiche. Intanto i risultamenti numerici di Sprengel mostrano, che il corpo sul quale ha operato era lo stesso di quello ottenuto da Boullay e, dopo, da Malaguti, mercè l' azione degli acidi sullo zucchero. I risultamenti delle analisi di Sprengel e di Malaguti, sono:

	Sprengel.	Malaguti.	Atomi.
Carbonio. . . .	58,0	57,48	30
Idrogeno. . . .	2,1	4,76	30
Ossigeno. . . .	39,9	37,76	15

La differenza sul quantitativo d' idrogeno è considerevole, ma può spiegarsi per l' insufficienza de' mezzi analitici adoperati da Sprengel. Malaguti ha trovato la capacità di saturazione tra 2,41 e 2,46. Se il sale potassico analizzato da Sprengel è stato un bi-umato ed il sale baritico un sotto-umato, le sperienze di questo chimico su la capacità di saturazione s' accordano con quelle di Malaguti, perchè allora la capacità di saturazione, secondo Sprengel, è, pel sale neutro, tra 2,4 e 2,44.

Il *terriccio carbonoso* è stato poco esaminato. È insolubile ne' liquidi alcalini. Il suo colore è d' un bruno quasi nero. Posto a contatto con un corpo in combustione, s' accende e brucia senza fiamma, come l' esca. Secondo le sperienze di T. de Saussure, il terriccio carbonoso trasforma l'ossigeno dell' aria in acido carbonico, e quando si rimane per lunga pezza esposto all' aria ed all' acqua, diventa gradatamente solubile negli alcali. Gli acidi lo precipitano dalla soluzione alcalina, allo stato di geina acida. A freddo l' acido solforico non l' attacca se non pochissimo. Secondo Braconnot, l' acido nitrico lo converte a mite calore, in un liquido bruno, nel quale l' acqua produce un precipitato color cioccolatte, che ha le proprietà della geina acida e si scioglie senza residuo negli alcali.

È probabile, dietro gli esposti particolari, che questo terriccio carbonoso non è se non l' umina indifferente.

Acido crenico ed apocrenico. Questi acidi si estraggono dalle ocre e dalle miniere di ferro delle paludi, che si trattano al calor dell' ebollizione coll' idrato potassico; non che dalla farina fossile e dallo schisto da polire (Potiaschiefer) che si trattano coll' ammoniaca caustica. Si svapora l' ammoniaca a bagno-maria fino a secchezza e si

ridiscioglie il sale ammoniaco nell' acqua ; questa rimane un poco di silice. Dopo di aver ridotta l' ocra in polvere sottilissima, si fa bollire con la potassa caustica , finchè abbia perduto intieramente il suo aspetto primitivo , e preso quello fioccoso dell' ossido ferrico precipitato , ciò che talvolta esige un'ora e più. Allorchè si fa soltano digerir l' ocra con la potassa , la filtrazione somministra una soluzione bruna, semi-chiara , che deposita insensibilmente un' ocra divisissima, con un lungo riposo. La soluzione attraversa la carta lentamente ed il corpo che rimane sul filtro è ancora un crenato d' ossido ferrico. Quando si fa bollire la soluzione filtrata , si separa dell' ossido ferrico , ed è allor facile di toglierlo con la filtrazione; allorchè si fa attraversare da una corrente di solfido idrico , si precipita del solfuro di ferro. Si lava l' ossido ferrico fioccoso , ottenuto mercè l' ebollizione con la potassa caustica , ed è impossibile di separarlo compiutamente dall' acido crenico : arroventato in vaso coperto, dà sempre odor di abbruciato ed è attirato dalla calamita.

Acido crenico. Per separare gli acidi crenico ed apocrenico dal liquore alcalino , si soprassatura coll' acido acetico e poi vi si aggiunge dell'acetato rameico. Allorchè il colore del precipitato volge al verde, fa mestieri aggiungere una maggior quantità d' acido acetico. Vi si versa allora dell' acetato rameico finchè si forma un precipitato bruno. Il crenato rameico riman disciolto nell' acido acetico , e quando anche si precipita per un istante, si ridiscioglie però e rimane dell' apocrenato rameico. Questo è poco solubile nel liquore che attraversa il filtro, ma quando si lava, insensibilmente si scioglie. Non bisogna perciò meschiar l' acqua di lavanda col liquore filtrato. Si satura questo col carbonato ammonico, di cui può mettersi un leggiero eccesso ; in questo caso , il crenato rameico si precipita coll' acetato rameico. Basta riscaldar dolcemente la mescolanza per esempio , fino a 50 , per far depositar il crenato rameico. Per tale oggetto è necessario che vi sia eccesso d' acetato rameico. Finchè il liquore chiaro volge al verde , invece d' essere d' un puro azzurro , contiene ancora del crenato rameico , del quale può favorirsi la precipitazione , aggiungendo con precauzione del carbonato ammonico , o riscaldando il liquore.

Il crenato rameico ha color di verderame chiaro. Se volge al bruno contiene ancora dell' acido apocrenico. Si lava , si stempera nella più piccola quantità di acqua possibile ; e si scompone col solfido idrico. Ordinariamente il solfuro di rame precipitato in questa operazione invece d' essere nero , ha un color bruno di fegato , e quando si vuol filtrare il liquore, questo passa , conservando un color bruno di fegato. Se si abbandona per 24 ore in vaso chiuso, si lascia filtrare; ma più acqua si è adoperata più tempo esige il solfuro metallico per depositarsi. Avviene spesso che il liquore filtra chiaro e che il solfuro metallico comincia ad attraversare il filtro coll' acqua di lavanda. Se , invece di lavare il solfuro metallico in una volta , si rimane ancor bagnata d' acido crenico sul filtro ed a contatto dell' aria , il liquore che passerà durante la lavatura , conterrà del sur-crenato rameico. Allorchè si espone il liquore abbrunato dal solfuro metallico , in vaso chiuso ad un color di circa 80 , diventa azzurro verde carico e trasparente su gli orli sottili ; ma il solfuro metallico non diventa meno difficile

a separare con la filtrazione. Il solfuro metallico che rimane sul filtro, infin diventa sempre nero. Vi riman quasi sempre una porzione di acido apocrenico che se ne può separare col carbonato sodico.

L' acido crenico filtrato è un liquido giallo pallido che si può disseccare nel vòto. All' aria acquista un color bruno e si copre d' un panno d' acido apocrenico, che è iridescente.

Coll' evaporazione nel vòto ottiensi una massa screpolata e gialla fosca, composta d' acido crenico e di crenati calcico, magnesico e manganoso. Le basi si son disciolte allo stato di carbonati col crenato potassico, ovvero si sono precipitate allo stato di crenato col sale rameico. Si separano, trattando il residuo coll' alcool anidro, il quale scioglie l' acido crenico con un vestigio insignificante di crenato magnesico, e rimane le altre basi allo stato di sursali (1). La soluzione alcoolica prende all' aria un color vie via più carico, e deesi svaporare per quanto sollecitamente è possibile nel vòto. Il residuo è bruno-giallo. Si ridiscioglie in acqua e vi si aggiunge a riprese una piccola quantità di soluzione d' acetato piombico. Il precipitato che si forma il primo, dopo pochi istanti s' abbruna; si aggiunge della soluzione d' acetato piombico fino a che il precipitato, ridisciogliendosi, rimane un residuo bruno. Questo è l' apocrenato piombico. Allorchè l'acetato piombico non forma più precipitato bruno, ma quasi senza colore, cioè soltanto tinto di giallo-grigio, ovvero inticramente solubile, si filtra il liquore e si precipita col sottoacetato piombico. Il precipitato ottenuto si lava diligentemente coll' acqua, si dissecca nel vòto, se non dee essere adoperato immediatamente e scomposto col solfido idrico. Il solfuro di piombo è alquanto più facile a separarsi del solfuro ramcico. Il liquore filtrato ha color giallo così pallido che non si scorge se non in massa e dà, coll' evaporazione nel vòto, una massa trasparente e senza colore, o gialla pallida, secondo la spessezza dello strato, e che, col compiuto disseccamento diventa dura e screpolata, poi opaca e gialla. Questa massa è l'acido crenico il più puro che abbia potuto fin' ora ottenere.

L' acido crenico ha color leggermente gialliccio, che forse non gli è proprio, ma che non ne l' ho potuto privare. Non offre verun indizio di cristallizzazione ed è senza odore. Toccato con la lingua allo stato secco manifesta un sapor piccante e distintamente acido; la soluzione concentrata non ha sapor astringente e la soluzione allungata è quasi insipida, sebbene arrossisca fortemente la carta di tornasole. È solubile in tutte le proporzioni nell' acqua e nell' alcool anidro. L' acido puro si scioglie sollecitamente in questi veicoli, quello che contiene de' crenati, incomincia a perder la sua trasparenza nel-

(1) Il residuo insolubile nell' alcool si scioglie in giallo carico nell'acqua e, coll' evaporazione, dà una materia gommosa, screpolata che reagisce a modo degli acidi. Io l' ho analizzata nel modo seguente: dopo averla disciolta nell' acqua l' ho precipitata con soluzione di cloruro piombico. Il liquore separato dal precipitato ha dato un nuovo precipitato coll' acetato piombico. Il primo pesava esattamente il doppio del secondo. L' acqua-madre piombifera è stata precipitata coll' acido solforico, poi filtrata e svaporata fino a separarne l' acido solforico in eccesso. L' acqua ne ha separato del solfato magnesico e del solfato manganoso, rimanendo dello gesso, che dominava nella massa. — B. V.

l' alcool, e soltanto dopo che questo estrae a poco a poco l' acido. L' evaporazione all' aria rende fosca la soluzione, e dà un residuo brunniccio. In questa operazione la soluzione alcoolica s'oscura dippiù. È probabile che il coloramento del liquore dipenda da questo residuo. La soluzione nell' acqua diventa viscosa come uno sciroppo, prima di disseccarsi. Riscaldato in vaso distillatorio, s' ammollisce, si gonfia, esala fumo, e somministra un liquido giallo ed acido ed un olio bruno-giallo e denso. Il prodotto di una distillazione trattato con la potassa caustica somministra dell' ammoniaca. Rimane nella storta un carbone gonfiato, che si consuma difficilmente, ma senza residuo, se l' acido era puro. Contenendo il prodotto della distillazione dell'ammoniaca, deesi conchiudere che l' acido contiene dell' azoto. La distillazione secca del crenato potassico o sodico indica più distintamente la presenza di questo corpo. Il liquore empireumatico che allora distilla, contiene tanta ammoniaca da reagire a modo degli alcali, quasi come i prodotti della distillazione del tabacco. Il carbone che rimane, ha comune con quello dell' acido urico la proprietà, dopo essere stato riscaldato lungamente ad un rosso leggiero, di accendersi alla fine e d' ardere con molto splendore.

L' acido crenico è composto di carbonio, d' idrogeno, d' azoto e d' ossigeno. È stato ultimamente analizzato da Hermann, il quale l' ha trovato composto del modo seguente:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	40,24	7	40,43
Idrogeno	7,69	16	7,54
Azoto	7,50	1	6,69
Ossigeno	44,57	6	45,34

Peso atomistico 1323,3. Capacità di saturazione 7,56. Questi numeri s' accordan benissimo con la capacità di saturazione 7,5 ed il peso atomistico 1333,4 trovato da me, ma sembra poco probabile che l' acido contenga un atomo o mezzo equivalente d' azoto.

Per quel riguarda il modo con cui l' acido crenico si comporta con gli altri acidi, io ho soltanto esaminata l' azione dell' acido nitrico. A freddo, l' acido crenico vi si scioglie, senza la menoma alterazione visibile. A caldo, svolge un poco di gas ossido d' azoto, inseguito di che l' acido può esserne separato con la distillazione. Disseccato a bagno-maria, rimane una massa giallognola, opaca, che ha sapore acidetto, ed infine fortemente amaro. La neutralizzazione con un alcali non gli fa perdere immediatamente il sapore amaro, questo non si dissipa intieramente se non con l' evaporazione, la quale rimane una massa rassomigliante al crenato potassico. L' acetato rameico ne precipita una combinazione intieramente simile al crenato rameico, che studierem di qui a poco.

Non si combina coll' acido silicico. Allorchè si precipita della silice da un liquore che contiene dell' acido crenico, il precipitato contiene dell' acido crenico, una parte del quale può estrarsi con un alcali, ma di cui rimane abbastanza per comunicare all' acido silicico la proprietà di annerirsi al fuoco e di emanar odor di materia ani-

male bruciata. Allo stato umido è grigio carico, ma col disseccamento diventa quasi bianco.

Con le basi forma de' sali che han comune coll'acido la proprietà di non cristallizzare. I sali a basi di alcali son solubilissimi in acqua, e le loro soluzioni concentrate rassomigliano ad estratti vegetali. Come questi, diventano più scuri all'aria; i sali disseccati sono spesso d'un bruno carico, screpolati, e si distaccano facilmente dal vaso in cui s'è eseguita la svaporazione a secchezza. I sali delle terre alcaline son meno solubili di quelli degli alcali, e quelli degli ossidi metallici son pochissimo solubili, di guisa che formano de' precipitati, i quali, tuttavia si sciolgono più o meno nel lavarli.

L'acido crenico unito alle basi s'altera facilmente, quasi come l'acido gallico. Allorchè si unisce la potassa caustica coll'acido crenico poco colorito, formasi in un tratto una combinazione più scura, e svaporando la mescolanza all'aria secca otticnsi un residuo bruno nero. In tutti questi casi il coloramento più scuro della combinazione dipende dalla formazione dell'acido apocrenico. Il carbone, animale e vegetale, non può togliergli il colore; ma si può precipitar l'acido apocrenico coll'allumina, recentemente precipitata, con la quale si fa digerire la mescolanza, e se il sale era neutro, non si scioglie affatto allumina. Allora la soluzione diventa gialla pallida e non colorisce più una novella porzione di allumina. Volendo ottenere queste combinazioni allo stato solido ed esenti dalle alterazioni prodotte dall'influenza dell'aria, può procedersi come segue. Si scioglie l'acido crenico puro nell'alcool anidro, e nel liquore si versa a stilla a stilla una soluzione dell'acetato della base nell'alcool anidro. Con questo mezzo formasi un precipitato quasi bianco, di consistenza semi gelatinoso, che si raccoglie sopra un filtro, per lavarlo coll'alcool; inseguito si fa seccare nel vòto sull'acido solforico. Durante il disseccamento diventa giallo ed analogo a corno. Disseccato all'aria, passa al bruno e, dopo essere stato scomposto col solfido idrico, dà una soluzione scura, che contiene dell'acido apocrenico.

L'acido crenico appartiene agli acidi deboli. Nondimeno scompone gli acetati, ne precipita la base, allorchè può formare un sale poco solubile, e scaccia l'acido acetico, quando si fa svaporare con la soluzione d'un acetato, ma durante queste reazioni de' due acidi, una molto considerevole quantità d'acido crenico si trasforma in acido apocrenico. Dopo l'evaporazione dell'acido acetico, il residuo è bruno nero e d'odore analogo a quello di colla calda. L'acetato eccedente può separarsi coll'alcool concentrato.

Per determinare la capacità di saturazione dell'acido crenico, ho precipitato, una soluzione di acetato piombico coll'acido crenico puro e quasi senza colore, aggiunto poco per volta. Il precipitato veduto per riflessione era quasi bianco; veduto per rifrazione, e posto di rincontro alla luce era giallognolo chiaro. Dopo di essere stato lavato e disseccato prima nel vòto ed in seguito a 100°, pesava, 0,59 grammi. Scomposto dall'acido solforico ha dato una quantità di solfato piombico, che dopo la disseccazione a 100° nell'aria esente di acqua pesava grammi 0,4165 e dopo la calcinazione in un crogiuolo aperto grammi 0,41. Durante la calcinazione il sale è divenuto bruno

ed ha esalato un fumo del tutto insignificante, indi ha ripreso il suo color bianco. Il sale calcinato non ha aumentato di peso nel trattarlo coll'acido nitrico. Il contenuto di materia combustibile deriva dall'acido aporrenice che s'è formato e che s'è combinato col solfato piombico. Se il peso d'un atomo di crenato piombico è come 41:59 un atomo d'acido crenico pesa 1333,4 e la sua capacità di saturazione è 7,5.

In un'altra esperienza, ho neutralizzato con l'esattezza possibile l'acido crenico per mezzo dell'idrato calcico, e dopo d'aver filtrato il liquore l'ho fatto svaporare nel vòto. Il sale era una massa d'un color giallo carico, dura, trasparente, che ho fatto bollire un pajo di volte con l'alcool per purificarla d'un eccesso possibile d'acido crenico o d'un contenuto d'acetato; dopo di che ho fatto seccare il sale nell'aria a 100° ed esente d'acqua. 0,261 di questo sale è stato bruciato fino al compiuto inceuerimento. Il residuo calcare è stato cambiato in gesso, poi calcinato e pesato; il suo peso era di 0,1305. Con un calcolo analogo quest'esperienza dà 1358,38 pel peso atomistico. D'altronde può darsi che nè l'uno, nè l'altro numero nón dia il peso atomistico esatto, molto più che non si sa se questo peso atomistico, non sia quello dell'acido idrato, e che è probabile che i sali analizzati non erano sali anidri.

I *crenati potassico e sodico* formano masse gialle e screpolate, dopo la disseccazione nel vòto. Essi sono del tutto neutri, non hanno quasi sapore nel principio; ma dopo qualche istante danno un sapore alcalino. Essi sono insolubili nell'alcool anidro, ma si sciolgono in sufficiente quantità nello spirito di vino di 0,86 di densità, e più abbondantemente ancora nello spirito di vino meno concentrato. Riscaldati si gonfiano come de' sali ad acidi vegetali, danno del fumo ed un odore come il fumo di tabacco, dopo di che lasciano un carbone poroso che contiene il carbonato dell'alcali.

Il *sale ammoniaco* si acidifica colla svaporazione e rimane all'aria una massa bruna, estrattiforme, che arrossisce la carta di tornasole. Frattanto, in questo stato contiene ancora una gran quantità d'ammoniaca, che si può eliminare con la potassa e la calce.

Il *sale baritico* è sì poco solubile nell'acqua, che si può precipitare con le doppie scomposizioni in massa fioccosa, giallo-pallida; ma allorchè si aggiunge una più gran quantità d'acqua, si discioglie e la soluzione lascia sul vetro un intonaco duro, simile ad una vernice.

Il *sale calcico* è più solubile, ma si lascia anche precipitare. La presenza di altri sali diminuisce molto la sua solubilità. Si precipita in fiocchi giallo-pallidi, allorchè si mischia la soluzione del crenato d'un alcali con una soluzione di cloruro calcico. Ma allorchè si aggiunge il crenato al cloruro, il liquore resta chiaro. La soluzione del crenato calcico lascia una vernice gialla e trasparente, che sovente forma all'interno un residuo terroso e bianco. Si ridiscioglie perfettamente nell'acqua. Allorchè si mescola il sale neutro con acido in eccesso, e dopo d'essere svaporato si estrae l'acido libero per mezzo dell'alcool, resta un sale acido, che è ugualmente estrattiforme, giallo-pallido e solubilissimo nell'acqua. Lo stesso sale si ottiene ancora

facendo digerire l'acido crenico col carbonato calcico ordinario. Si ottiene un sottosale mischiando il sale neutro, con l'acqua di calce, formasi un precipitato fioccoso giallo-pallido. Si ottiene anche mischiando il crenato d'un alcali coll'idrato calcico : il liquore ritiene allora l'alcali allo stato caustico.

Il *sale magnesico* è solubilisssmo nell'acqua e somiglia ai crenati di alcali. Vi è ugualmente un sale acido che è solubile ad un debole grado nell'alcool anidro.

Sale alluminico. Allorchè si mescola una soluzione di acido crenico con l'idrato d'alumina umida si forma una combinazione neutra, gialla, insolubile nel liquido, se la quantità di acido è sufficiente, si produce un sursale solubile nell'acqua. Allorchè si svapora la soluzione di quest'ultimo all'aria e mediante un dolce calore, resta una vernice gialla pallida, trasparente, che si scioglie nell'acqua. Allorchè si mischia la soluzione di questo sale con l'ammoniaca caustica, non si produce precipitato e, dopo la svaporazione, resta un sale neutro doppio che si scioglie perfettamente nell'acqua. Dopo la combustione lascia dell'allumina di un bianco di neve. Allorchè si tratta il crenato alluminico neutro con l'ammoniaca caustica soffre una scomposizione parziale ; il sale doppio citato si forma, è resta del sottocrenato alluminico insolubile. Se l'acido crenico adoperato contiene dell'acido apocrenico, questo resta in combinazione con l'alumina.

Il *sale manganoso* si precipita in polvere tenera, gialla pallida, che si posa lentemente. Un eccesso d'acido crenico dà un sale solubile nell'acqua.

Il *sale ferroso* è solubile nell'acqua. Si può direttamente ottenere dall'ocra dilavandola nell'acqua e facendo passare dell'idrogeno solforato a traverso del liquido ; ma allora è mischiato d'apocrenato. Svaporato nel vòto lascia un residuo simile a quelli che danno i sali precedenti, purtuttavolta egli è difficile impedire la formazione del sale ferrico in questa operazione. L'acido crenico scioglie il ferro metallico con difficoltà e solamente fino a che si sia formato un soprasale. L'esperienza è stata fatta fino a questo punto in un vaso cilindrico sotto uno strato d'olio d'oliva, per una digestione durante 24 ore. Dopo il qual tempo l'olio d'oliva aveva preso un color giallo-rosso, dovuto probabilmente al sale ferrico disciolto, che vi si era elevato ad un grado superiore d'ossidazione. Il liquido non aveva cambiato di colore. È stato tolto con una pipetta. Arrossiva la carta di tornasole e dava il sapore de' sali ferrosi. All'aria vi si formano delle strie gialle, che spariscono coll'agitarsi ; in fine tutta la massa s'intorbida, diviene brunastra e lascia dopo la svaporazione, un sale ferrico che non è più solubile nell'acqua e che è probabilmente misto d'apocrenato.

Sale ferrico. Allorchè si aggiunge una soluzione d'acido crenico ad una soluzione acquosa di solfato ferrico neutro, privo di qualunque eccesso d'acido, o ad una soluzione acquosa di clorido ferrico neutro, ciascuna goccia d'acido intorbida il liquido. Cadendovi l'acido produce una stria carica simile a quelle che l'aria forma nel sale ferroso ; ma questa stria non tarda a sparire ed a trasformarsi in un precipitato pallido grigio rosso. Allorchè si aggiunge molto acido crenico in una volta, il precipitato non si forma all'istante, ma ha bisogno

di qualche minuto per accrescersi. Col crenato d' un alcali si forma all' istante. Dopo averlo lavato e disseccato, il crenato ferrico è terroso bianco-sporco, ma riprende il color grigio rosso, ne' luoghi ove diviene umido. Si scioglie perfettamente nell' ammoniaca. Dopo la svaporazione questa soluzione lascia un precipitato giallo-rosso, donde l' acqua estrae un sale doppio neutro, lasciando un sotto sale ferrico che somiglia all' idrato ferrico. Gli alcali fissi, tanto caustici, che carbonati, scompongono il crenato ferrico senza scioglierlo, allorchè sono in eccesso.

Il sotto-sale ferrico preparato come sopra dicemmo è composto di 1 atomo d' acido crenico, 1 atomo d' ossido ferrico e 3 atomi d' acqua, di cui 2 atomi possono essere eliminati a 100°.

Sale piombico. Il miglior mezzo di preparar questo sale consiste in aggiungere in piccola quantità una debole soluzione d' acetato piombico ad una soluzione d' acido crenico, fino a che il precipitato filtrato tende al bruno o al giallo carico. Si può in questa maniera precipitar prima l' acido apocrenico dal crenato potassico. Quando si adopera questo sale, l'apocrenato piombico che si precipita è sempre mischiato al crenato piombico. Dopo d' avere spogliato l' acido crenico del contenuto d' acido apocrenico, si versa goccia a goccia in una soluzione d' acetato piombico, si lava il precipitato con acqua priva d' aria per mezzo dell' ebollizione e poi raffreddata, o meglio con alcool, e si fa seccare nel vòto sull' acido solforico. Allo stato secco si forma una polvere grigio-chiara tendente al gialliccio. È solubile fino ad un dato punto nell'acqua, spezialmente prima della disseccazione, di maniera che l' acqua di lavanda è precipitata dal sotto-acetato piombico. È ugualmente solubile nell' acido acetico ed un poco nell' acido crenico, di maniera che se si versa goccia a goccia dell' acetato piombico in una soluzione d' acido crenico puro, il precipitato si ridiscioglie compiutamente, fino a che trovasi avere una quantità sufficientemente grande di sale piombico. Allorchè si svapora il liquido, si deposita una polvere grigia e granosa che non è cristallina, e che allorchè si tocca si divide in fiocchi. È il sale neutro che si comporta così; il soprasale si dissecca in una massa gommosa. Il sotto acetato piombico precipita dalla soluzione d' un crenato, del sotto-crenato piombico quasi bianco. Seccato nel vòto è d' un bianco che tende leggermente al giallo. Una soluzione di cloruro di piombo non è precipitata dall' acido crenico, ma essa l' è da un crenato d' un alcali.

Sale rameico. L' acido crenico precipita una soluzione d' acetato rameico, ma non la soluzione di solfato, che è precipitata dal crenato d' un alcali. Al primo momento della sua formazione il precipitato sembra essere bianco sudicio, ma subito che è riunito è grigio chiaro tendente fortemente al verde, o al verde giallo. Allo stato secco ha lo stess. colore, ma un poco più chiaro. L'acqua ne scioglie una quantità insignificante, ma si scioglie facilmente nell' acido acetico e in eccesso d' acido crenico. A freddo la precipitazione non si fa compiutamente; ma facendo come sopra dicemmo ed impiegandovi un calore di circa 50, si facilita. Svaporando la soluzione di questo sale nello acido acetico mediante il calore, si ottiene una grande quantità della combinazione rossa, che si produce ordinariamente, allorchè si aggiunge dello zucchero all' acetato rameico.

Si ottiene un sale acido, saturando l' acido crenico col sale neutro. Il sale acido si dissecca in massa gommosa, insolubile nell' alcool, solubile nell' acqua, e dotata d' un sapore metallico spiacevolissimo. Neutralizzato esattamente da un alcali dà un sale doppio solubile, alla produzione del quale, questo sale di rame ha tanta tendenza quanto gli altri sali di questo metallo. Questi sali doppii danno, disseccati, delle masse estrattiformi d' un sapore metallico. Questa tendenza a produrre dei sali doppii è cagion della difficoltà che trovasi a precipitare compiutamente il crenato rameico, e della necessità d' impiegare una gran quantità d' acetato rameico per operarla. Alla stessa cagione bisogna attribuire il fatto che menzionammo di sopra e che consiste in ciò che l' acido crenico separato dal precipitato rameico contiene della calce, della magnesia e del manganese, che si sono precipitati allo stato di sali doppii col sale rameico: il precipitato piombico non si comporta della stessa maniera. Ma come i sali piombici precipitano un gran numero di sostanze che non sono precipitate dai sali rameici, questi convengono meglio per separare compiutamente l'acido crenico da altri corpi elettronegativi.

L' acido crenico produce ancora un sottosale rameico che si ottiene allorchè la soluzione, alla quale si aggiunge l'acetato rameico, contiene uno eccesso convenevole di base. È mucillaginoso, verde-grigio più carico del sale neutro ed insolubile nell' acqua.

Il sale mercuroso forma un precipitato giallo e fioccoso, allorchè si tratta una soluzione di nitrato mercuroso con l' acido crenico libero o, ciò che vale lo stesso, col crenato solubile. Il sale mercurico al contrario, sembra essere solubile, atteso che una soluzione di cloruro mercurico non è precipitata, nè dall' acido crenico, nè dai crenati.

Sale argentico. L' acido crenico versato goccia a goccia in una soluzione di nitrato argentico neutro, in sulle prime non dà precipitato o non produce che un leggiero intorbidamento; ma poco a poco si pruduce un precipitato grigio-bianco il quale dopo qualche ora diviene bello ma un poco di color porpora scuro. Non si annerisce. In questo stato l' acido nitrico lo scioglie senza colorarsi e l' ammoniaca lo scioglie dando un liquido che tende al giallo. Allorchè si mischia la soluzione del crenato d' un alcali con una quantità di nitrato argentico tale che non iscompone che una parte del sale, la soluzione resta chiara, ciò che indica la formazione d' un sale solubile. Questa soluzione si conserva senza alterazione. Se si aggiunge una più grande quantità di nitrato argentico, si ottiene il crenato argentico insolubile di cui abbiamo parlato. Come il nitrato d' argento colora l' acqua di Porla in rosso di vino, è abbastanza chiaro che questa reazione è dovuta all' acido crenico, ma io non ho potuto imitarlo col crenato sodico artificiale. In verità il liquido sembrava essere rosso di porpora dopo qualche giorno: ma dopo la decantazione era senza colore è vi era solamente nella pariete interna del vetro una pelle rosso-porpora e trasparente di crenato argentico nella sua modificazione colorata. Allorchè si fa pigrire il liquido nel quale il crenato argentico s' è precipitato ad una temperatura di 60° circa, il precipitato diviene giallo bruno, e questo coloramento non è dovuto alla formazione d' apocre-

nato argentico, ma alla natura particolare d'un sale argentico che tuttavolta non ho bene esaminato per poter precisare le sue qualità.

Acido apocrenico. Io ho detto che dopo di aver estratto l'ocra con la potassa ed inacidito il liquido, si poteva coll'acetato di deutossido di rame, precipitare l'apocrenato di quest' ossido. Si lava questo sale coll' acqua fredda, la quale traversando il filtro diviene sempre più gialla, perchè il precipitato, che è un soprasale, si scioglie nell'acqua pura, benchè sia insolubile nella soluzione salina.

Si stempera il precipitato ancora umido in una piccola quantità d'acqua e si scompone col gas solfido idrico. Ciocchè io dissi a proposito dell'acido crenico sulla difficoltà di separare il solfuro metallico, si osserva al più alto grado per l'acido apocrenico. Si ottiene una soluzione d'un bruno carico che svaporandola lascia una massa bruna nera screpolata, ordinariamente più elevata nel mezzo che agli estremi e facile a distaccarsi dal vaso. Trattando questa massa a caldo con l'alcool anidro, si può privare l'acido di una quantità di sali stranieri che non si sciolgono in questo veicolo.

Sul filtro resta col solfuro metallico un' altra porzione d'acido apocrenico che è meno solubile nell' acqua: Si estrae con una soluzione d'acetato potassico che lo caccia sotto la forma d'un liquido bruno carico. Dopo la svaporazione della soluzione si estrae l'acetato potassico con l'alcool di 0,86 che non discioglie l'apocrenato. Ed in virtù di questa proprietà, può benissimo adoperarsi l'alcool per estrarre il crenato potassico da una mescolanza di questo sale coll'apocrenato potassico. L'alcool che non è più colorato dalla mescolanza non iscioglie che il crenato. Si può in seguito separare l'acido dall'apocrenato potassico coll'acido idroclorico, che tuttavia non lo precipita compiutamente.

Io non posso decidere se l'acido apocrenico è un acido particolare, o un acido analogo agli acidi etero-solforico, indaco-solforico ecc. sebbene quest' ultima considerazione sia più probabile dell' altra. Le due modificazioni inugualmente solubili che presenta l'acido apocrenico sembran dipendere da una differenza della maniera onde l'acido crenico si comporta con un corpo formato a scapito dell'aria e da quest' acido, e che vi si combina. Allorchè per esempio si satura l'acido apocrenico precipitato dall' acido idroclorico mediante la potassa e che si fa digerire il sale con l'idrato alluminico recentemente precipitato, questo prende un colore bruno carico, la soluzione diviene gialla, e dà, con l'acetato rameico un precipitato di crenato rameico del tutto puro. Allorchè si prende, al contrario, la parte estratta dal solfuro metallico dall'acetato potassico e spogliata precedentemente della parte solubile con lavature esatte, e che si fa digerire questa parte con l'idrato alluminico, la solozione si scolora e non si precipita che una traccia di crenato rameico. Allorchè si tratta il crenato piombico con l'acido solforico allungato, il liquido discioglie nella stessa maniera l'acido crenico e l'acido apocrenico, pur tuttavia quest' ultimo in minor quantità, ed il sale piombico resta in combinazione con una gran parte del corpo che colora l'acido in bruno e non cede questo corpo nè agli acidi nè agli alcali, purchè esso stesso non sia scomposto. Il corpo colorante sembra aver ceduto dell'aci-

do crenico all' acido solforico e formato con esso un nuovo sale piombico simile all' apocrenato, e che non differisce da questo per altro, che l'acido solforico ha sostituito l' acido crenico e che forse vi è in questo sale una relazione atomistica differente tra l'acido ed il corpo colorante, che nell' acido apocrenico. D' altra parte allorchè si precipita l'apocrenato potassico con l' acetato baritico, che si lava un paio di volte il precipitato con l' acqua fredda, e che si riunisce l' acqua di lavanda col liquido filtrato, l'acetato rameico produce nella mescolanza un precipitato di crenato rameico. Allorchè continua più a lungo la lavanda, la parte che si scioglie non contiene che dell' acido apocrenico. La stessa cosa avviene col sale calcico. Queste esperienze sono state fatte coll' acido apocrenico precipitato dall' acido idroclorico; l' acido preparato d' altra maniera avrebbe potuto contenere dell' acido crenico non combinato.

Questi argomenti sarebbero decisivi, se i fenomeni non si spiegassero egualmente bene, ammettendo l' esistenza d' una combinazione d' acido apocrenico e d' acido crenico, che gli acidi forti precipitano senza scomposizione, ma donde l' acido crenico può esser separato con i mezzi riferiti, senza che la parte restante, e colorata in bruno racchiuda dell' acido crenico o cessi d' essere un' acido particolare.

Dopo questa digressione, ritorno ai particolari della descrizione dell' acido apocrenico. Allorchè si svapora a secchezza l'acido separato dal precipitato rameico con l' idrogeno solforato, e che si tratta il residuo con l' alcool assoluto, questo scioglie una parte del residuo in più gran quantità dell' altro. La soluzione della parte che si scioglie in una piccola quantità d' alcool, dà coll' evaporazione una massa bastantemente solubile nell' acqua; la soluzione è bruna, arrossisce la carta di tornasole, ma non ha sapore agro; il suo sapore è al contrario astringente come quello del concino. Mediante la disseccazione si ottiene una massa bruna nera e screpolata, che si distacca facilmente dal vetro e dà una polvere rossa scurissima. Relativamente alla parte che una piccola quantità di alcool non iscioglie, a poco a poco si scioglie in una quantità più grande di questo veicolo; la soluzione ha lo stesso colore della precedente, e lascia anche un precipitato dello stesso colore che arrossisce la carta di tornasole, ma che è poco solubile nell' acqua; messo a contatto con questo liquido, si ammollisce e prende un colore più chiaro. Il suo sapore è molto più debole. L' una e l' altra soluzione nell' acqua sono precipitate in fiocchi dall' acido idroclorico, ma una gran parte resta nel liquido acido. Esse sono ugualmente precipitate da altri acidi (eccetto l' acido acetico) e dal sale ammoniaco; e più dalle mescolanze di acidi e di sale ammoniaco. Dalla prima di queste soluzioni l' idrato alluminico precipita l' acido crenico, dopo la saturazione con un alcali; l' altra soluzione non ne dà, al contrario, che una traccia, e tutto l' acido che essa contiene si combina con l' idrato. Essa non precipita la soluzione di colla, nè prima, nè dopo un' aggiunzione d' acido idroclorico.

L' una e l' altra porzione, si disciolgono a freddo nell' acido nitrico di 1,25; mediante il calore la soluzione si fa più facilmente ed in più gran quantità. Quando s' adopera il calore, si sviluppa una piccola quantità di gas ossido nitrico. Il colore della soluzione, che è

prima bruno, si chiarisce, dopo di che si può separare l' acido nitrico coll' evaporazione a bagno-maria. Dopo la disseccazione, resta una massa porosa, gialla-pallida, che ha, come l' acido crenico, un sapore amaro ed acidetto, e da, dopo la saturazione con un alcali, coll' acetato di rame un precipitato simile in tutto al crenato rameico e d' onde si ricava mediante il gas solfido-idrico, un acido che rassomiglia talmente all' acido crenico che si scambierebbe l' uno per l' altro, e sul quale ritornerò in prosieguo.

Gli apocrenati rassomigliano, nel più gran numero delle loro proprietà, ai crenati; solamente son tutti bruni neri, e quelli fra essi che sono poco solubili si sciolgono più difficilmente de' crenati corrispondenti. Come l' acido crenico, l' acido apocrenico espelle l' acido acetico dalle sue combinazioni, e per questa ragione, si scioglie nelle soluzioni dell' acetato neutro d' un alcali; l' acido acetico divenuto libero dà al liquido la proprietà di reagire alla maniera degli acidi e si svolge con la svaporazione, di maniera che, il residuo, è intieramente neutro. L' acido apocrenico non si scioglie nelle soluzioni degli acetati calcico, e baritico, ma rende il liquido acido e produce un apocrenato terroso insolubile nel liquido salino. La gran facilità con la quale l' acido apocrenico forma de' precipitati, potrebbe far credere che quest' acido è dotato d' affinità più forti dell' acido crenico. Non pertanto questa proprietà può anche dipendere da che le combinazioni sono meno solubili; e del pari che gli apocrenati si precipitano principalmente dalle soluzioni nell' acqua., i crenati si precipitano in preferenza allorchè si aggiunge la soluzione alcoolica d' un acetato, alla soluzione d' una mescolanza de' due acidi nell' alcool.

Per determinare la capacità di saturazione dell' acido apocrenico, ho scomposto coll' acido solforico, dell' apocrenato piombico (formato con l' acido il meno solubile) che dopo la disseccazione a 100° nell' aria secca pesava 0,4365. Il solfato ottenuto era bruno. Dopo la calcinazione in crogiuolo aperto, aveva un color bigiccio, e pesava 0, 2533. È stato trattato successivamente coll' acido solforico; inseguito di che pesava 0,268. Dietro questi dati l' atomo dell' acido peserebbe 1693 e la sua capacità di saturazione sarebbe 5,9. Un' esperienza fatta coll' apocrenato baritico, ma più in piccolo, perchè la maggior parte del sale s' è disciolta nell' atto del lavamento, ha dato dopo la disseccazione del sale baritico eseguita nel modo indicato, la calcinazione di questo sale e la saturazione della barite coll' acido idroclorico, una quantità di cloruro baritico uguale alla metà del peso del sale baritico adoperato, di maniera che l' atomo dell' acido peserebbe 1642,2.

L' acido apocrenico è stato analizzato da Hermann, il quale vi ha trovato:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	62,57	14	62,11
Idrogeno	4,08	14	5,07
Azoto	15,00	3	15,41
Ossigeno	17,63	3	17,41

Peso dell' atomo = 1722,9. Capacità di saturazione 5,80. Questi numeri s'accordano con quelli che ho ottenuto dal sale piombico. Ma l'esperienza d' 1 $\frac{1}{2}$ equivalente d'azoto nell' acido è poco probabile.

Il miglior modo di preparare il *sale potassico neutro* è quello di sciogliere l' acido apocrenico nell' acetato d' un alcali, svaporare la soluzione e separar dal residuo l' acetato alcalino coll' alcool. Si dissecca in massa nera, screpolata, friabile; che si scioglie in bruno nero nell' acqua. Il liquor concentrato è alquanto mucillaginoso. L'alcool lo precipita di maniera, che il liquore diventa chiaro.

Il *sale ammoniaco* s' acidifica durante l' evaporazione, quindi si ridiscioglie facilmente nell' acqua, e fa rossa la carta di tornasole. 100 parti d' acido apocrenico disseccato a 100° nell' aria secca, sciolte nell' ammoniaca e la soluzione svaporata a secchezza a bagno-maria han dato 113,22 parti di sale. Dietro il peso atomistico riferito di sopra, questo numero corrisponde benissimo all' assorbimento d' un atomo di acqua e d' un atomo semplice d' ammoniaca, conseguentemente alla formazione d' un bi-apocrenato ammonico. Secondo il calcolo, avrebbe dovuto ottenersi 112,98. Esposto ad una corrente d' aria a 100°, questo sale abbandona dell'ammoniaca, quindi non si scioglie più compiutamente nell' acqua.

Gli *apocrenati delle terre* son precipitati bruno-neri, i quali, durante le lavande, si sciolgono a poco a poco in giallo. Svaporando la soluzione ottiensi un residuo bruno, screpolato, che si ridiscioglie nell' acqua. Con eccesso di base, formansi sali intieramente insolubili. L' apocrenato potassico, può rendersi caustico coll' idrato calcico.

L' acido apocrenico ha una particolare affinità per l' idrato alluminico. Allorchè si fa digerire l' acido apocrenico con eccesso di quest' idrato, si scioglie dell' apocrenato alluminico. Similmente, allorchè si fa digerire l' apocrenato d' un alcali con quest' idrato, l' acido si precipita tanto compiutamente, che il liquore perde il color suo e non ritiene più se non vestigia d' acido crenico. Il precipitato è bruno-nero. Dopo la combustione ottiensi un residuo che contiene dell' alcali e dell' allumina, di maniera che si è in questo caso formato un sale doppio insolubile. Quando si fa digerire la combinazione così preparata, coll' ammoniaca allungata, non si scioglie nulla, o se si scioglie qualche cosa, il corpo disciolto spessissimo è crenato alluminico. Dopo l' evaporazione dell' ammoniaca eccedente, rimane una massa bruna, dalla quale l' acqua estrae un sur-crenato d' ammoniaca e d' allumina, rimanendo dell' apocrenato alluminico. L' acido crenico può esser precipitato dall' acetato rameico, ma il precipitato così ottenuto è un crenato doppio rameico ed alluminico. Una maggior quantità di idrato alluminico precipita intieramente l' apocrenato. Io ho potuto separar l' acido apocrenico dal precipitato alluminico, perchè l' allumina siegue costantemente l' acido, e perchè gli acidi non disciolgono la combinazione che ad una temperatura alla quale sembra alterarsi da essi la composizione dell' acido.

L' acido apocrenico ed i suoi sali precipitano le dissoluzioni metalliche superiormente ricordate, trattando dell' acido crenico, allo stesso modo di ques' acido, tranne che i precipitati son bruni. Essi non precipitano i sali stagnosi e mercurosi.

Il *sale rameico* è quello che ho più studiato di questi sali. Precipitato da una soluzione acidolata d' acido acetico, forma un sale acido bruno e mucillaginoso. L' acqua pura ne scioglie piccola quantità divenendo di color giallo-fosco. La soluzione ha sapor metallico disaggradevole, e dopo l' evaporazione, rimane un residuo nero che può ridisciogliersi nell' acqua. Unendo la soluzione gialla con piccola quantità di alcali ottiensi un precipitato il quale rassomiglia al sale adoperato, ma che è il sale neutro. Il sale acido solubile nell' acqua forma coll' ammoniaca un sale doppio bruno solubile nell' acqua; svaporando la soluzione del sale doppio a secchezza, ottiensi un residuo che l' acqua ridiscioglie. Ho similmente con la soda ottenuto un sale doppio che l' acqua ridiscioglieva dopo l' evaporazione, e che una sola volta prese la forma di scaglie brune.

Il *sale ferroso* è solubile nell' acqua; all' aria si trasforma in sotto-sale ferrico. L' acido apocrenico forma coll' ossido ferroso un sotto-sale nero che si precipita in fiocchi, allorchè si unisce l' apocrenato d' un alcali, al quale si è aggiunta piccola quantità d' ammoniaca caustica, con un sale ferroso. Esposto all' aria s' abbruna e prende perfettamente il color dell' ocra che si trova nell' acqua di Porla.

Il *sale ferrico* è un precipitato nero, fioccoso, che si forma aggiungendo dell' acido apocrenico libero o combinato, ad una soluzione di solfato ferrico neutro. L' ammoniaca caustica scioglie questo sale in nero. Dopo l' evaporazione a secchezza, rimane una massa nera, estrattiforme, dalla quale l' acqua estrae un sale doppio neutro, rimanendo un sotto-sale ferrico. Nel primo istante la potassa caustica scioglie ugualmente l' apocrenato ferrico, ma dopo lo precipita; l' apocrenato potassico rimane nel liquore ed un sotto-sale ferrico si deposita. Non v' ha intanto altro mezzo per privare intieramente del ferro il liquore, se non di farvi passare una corrente di gas idregeno solforato.

Dopo di aver descritto questi prodotti della putrefazione, riferirò la maniera di riconoscerli ne' vegetali in putrida scomposizione, e di produrli artifizialmente. A tale oggetto ha analizzato il residuo bruno nero e polveroso d' un tronco d' una quercia intieramente marcito in una palude. L' acqua ha sciolto poco o nulla di questo terriccio bruno-nero; ma fatto digerire col carbonato d' ammoniaca s' è scomposto lentamente, con isviluppo di gas acido carbonico. Con questo spediente s' è formata una soluzione nerognola, perfettamente simile a quella d' un apocrenato: dopo di aver fatto svaporare questa soluzione a bagno-maria a secchezza, ho aggiunto dell' acqua e separata la porzione insolubile in questo liquido con la filrazione. Dopo questa operazione, che s' è eseguita con lentezza, come per gli apocrenati descritti di sopra, ho precipitato il liquore coll' acido idroclorico, separato il precipitato bruno, gelatinoso ed abbondante, con la filtrazione, saturato esattamente il liquore filtrato col carbonato d' ammomoniaca, acidolato il prodotto coll' acido acetico, mescolato il liquore coll' acetato rameico, e separato il precipitato gelatinoso prodottosi, con la filtrazione. Il liquore filtrato e chiaro è stato neutralizzato col carbonato d' ammoniaca, e trattato coll' acetato rameico, il quale ha precipitato del crenato rameico. Trattando questo sale col gas idrogeno solforato, ho ottenuto l' acido crenico.

Il precipitato gelatinoso ottenuto coll' acido idroclorico, è stato lavato coll' acqua per privarlo dell' acqua-madre acida. In questa operazione ha incominciato a sciogliersi in gran quantità. S' è sciolto come l' acido apocrenico, in una soluzione d' acetato potassico, e facendo svaporare il liquore per discacciarne l' acido acetico, rimane un sale neutro. Essendosi separato coll' alcool l' eccesso dell' acetato potassico, il sale potassico rimanente ha dato molt' ammoniaca con la distillazione secca; analogamente all' apocrenato dell' alcali, al quale perfettamente rassomigliava in tutte le sue proprietà ed in tutte le sue reazioni co' sali metallici. Non v' ha precipitato, non escluso quello prodotto dall' acetato rameico, che durante la lavanda, non siasi disciolto nell' acqua, come quello dell' acido apocrenico. Il suo sale potassico ha prodotto co' cloruri baritico e calcico, de' precipitati intieramente rassomiglianti a quelli dell' apocrenato, e potevasi precipitare del crenato rameico dal liquore precipitato e dall' acqua di lavanda, come l' ho indicato per l' apocrenato potassico.

Intanto tra queste materie vi passano alcun differenze, che non permettono di considerarle come identiche. In sulle prime la precipitazione dell' acido apocrenico mercè l' acido idroclorico non è così compiuta come quella di questa materia, e, invece di divenir gelatinoso, l' acido apocrenico presentasi in forma di polvere bruna, la quale è molto più solubile nell' acqua del precipitato gelatinoso. Dippiù, l' acido apocrenico è intieramente solubile nell' acido nitrico, mentre il precipitato gelatinoso su menzionato non vi si scioglie che in quantità insignificante; e finalmente la capacità di saturazione dell' ultimo è molto minore di quella dell' acido apocrenico. Cento parti della sua combinazione baritica disseccate a 100° nell' aria anidra, han dato, dopo la combustione e la trasformazione del residuo in cloruro baritico, 28,52 di quest' ultimo; dietro ciò la sua capacità di saturazione sarebbe 2,8, o uguale a quella del terriccio, ed il suo atomo peserebbe 3599, 59. Se ne potrebbe dedurre con ragione che questa materia è mescolanza d' acido apocrenico e d' acido umico.

Continuando la scomposizione d' una parte di questo terriccio azotato, coll' acido nitrico, fino a che si svolgano gas azotati, e svaporando l' acido a bagno-maria, si è ottenuta una massa secca, giallo-grigia e gonfiata che l' acqua scioglieva in giallo carico. La soluzione aveva un sapor agro ed amaro, e l' acqua ha rimasto una materia gialla e polverosa. La soluzione neutralizzata coll' ammoniaca aveva un color bruno volgente al giallo, e non produceva precipitato coll' acetato rameico. La soluzione è stata allora svaporata a secchezza a bagno-maria, il residuo ridisciolto nell' acqua, la soluzione mescolata coll' acido acetico e la mescolanza precipitata coll' acetato rameico. Il precipitato rassomigliava all' apocrenato rameico e col trattamento consecutivo già varie volte descritto, ha dato un precipitato perfettamente simile al crenato rameico. La materia gialla, poco solubile, formata coll' acido nitrico, s' è comportata esattamente del pari, dopo di essere stata disciolta nell' ammoniaca e svaporata la soluzione a secchezza.

Scomponendo coll' idrogeno solforato il crenato rameico preparato di questa maniera, ho ottenuto un acido che aveva lo stesso aspetto e sapore dell' acido crenico; come quest' ultimo sciogllevasi nell' alcool

anidro e prendeva in questo veicolo un color più bruno coll' evaporazione, dava con la potassa un sale che sviluppava ammoniaca con la distillazione secca, ecc. formava con la calce un sale solubile nell' acqua e precipitabile con eccesso di questa base. Tuttavia, indipendentemente da varie altre proprietà che distinguono l' acido crenico, era privo della proprietà eminentissima di produrre nel primo istante con una soluzione acquosa allungata di solfato ferrico, un coloramento in bruno che tosto dileguavasi, ed inseguito un precipitato rosso pallido, quasi bianco. Nè quest' acido, nè le sue combinazioni precipitano i sali ferrici. Lo stesso osservavasi per l' acido crenico estratto dai prodotti della reazione dell' acido nitrico su gli acidi crenico ed apocrenico veraci. L' apocrenato rameico ottenuto, produceva coll' idrogeno solforato un corpo intieramente somigliante all' acido apocrenico, ma che precipitava la soluzione di colla, ciò che non avviene coll' acido nativo.

La rassomiglianza di questi prodotti con quelli che ottengonsi sciogliendo il ferro crudo nell' acido nitrico, m' ha determinato a confrontarli anche con questi ultimi. Il residuo bruno, insolubile negli acidi e nell' acqua, s' è sciolto nell' ammoniaca caustica, esattamente come avviene per l'apocrenato ferrico. Dopo l' evaporazione del liquore, l'acqua ha estratto dal residuo un sale doppio neutro d'ossido ferrico e d' ammoniaca, ed ha rimasto un sale ferrico basico. L' ammoniaca ha rimasto della silice colorita in bruno dallo stesso corpo elettro-negativo. Col disseccamento la silice è divenuta quasi bianca. Precipitando la soluzione ferrica con eccesso di potassa caustica, e facendola bollire con questo reagente, ho ottenuto un liquore alcalino, bruno giallo il quale, neutralizzato coll'acido acetico, e trattato coll' acetato rameico, ha dato un precipitato rameico verde-grigio, fioccoso, leggiero, somigliante al crenato rameico. Dopo di avere scomposto questo precipitato col solfido idrico, ho fatto svaporare l' acido. Questo era cristallino. L' alcool anidro lo scioglieva rimanendo un sale simile ai residui insolubili che ottengonsi trattando l' acido crenico coll' alcool; ma il residuo della svaporazione del liquore alcoolico era cristallino e conteneva un sale d' ammoniaca. Il risultamento non è stato dunque chiaro.

Queste indagini m'han condotto a trattare il carbone coll'acido nitrico. Si sa che, in questo trattamento, una porzione del carbone si scioglie, e che un' altra rimane in forma di massa bruno-nera, analoga alla fuliggine e polverosa, purchè non siasi adoperato il carbone in pezzetti, nel qual caso il residuo conserva la forma di questi ultimi. Il liquore acido è stato allungato con sufficiente quantità di acqua, poi separato dalla porzione bruna insolubile, con la filtrazione. La soluzione è d' un bruno carico. Svaporandola a bagno-maria a secchezza, come si sa, ottiensi del concino. Fattene varie porzioni, ho trasformato una delle metà in concino coll' evaporazione, ed ho soprasaturata l' altra metà coll'ammoniaca. Descriverò ora le sperienze che ho fatto sopra questi tre prodotti incominciando dall' ultimo.

1°. *Dissoluzione nell' acido nitrico soprasaturata d' ammoniaca.* Non ha prodotto precipitato allorchè l' ho acidolata coll' acido acetico. L' acetato rameico ne ha precipitato, in piccola quantità, un corpo ge-

latinoso, bruno chiaro, che non ho molto esaminato. Neutralizzando l'acido acetico ed aggiungendo una novella quantità d'acetato rameico, ho anche ottenuto una piccola quantità dello stesso precipitato bruno chiaro. L'acetato piombico ha prodotto un precipitato leggermente gialliccio, molto abbondante, che ho lavato e scomposto coll'idrogeno solforato. L'acido separato era giallo. L'ho fatto svaporare; ma come ad un dato grado di concentrazione; manifestava un sapor acido somigliante a quello d'acido minerale, e che dopo l'evaporazione a consistenza sciropposa, incominciava a riempirsi di bolle che esalavano odor di gas azoto (1), l'ho neutralizzato coll'ammoniaca, poi ho svaporato l'eccesso di questa, sciolta la massa nell'acqua e mescolato il liquore coll'acetato piombico. Con questo mezzo s'è formato un precipitato voluminoso, che rassomigliava al crenato piombico, e che, dopo essere stato raccolto, aveva un color più giallo del solito. Questo colore dipendeva da una materia gialla particolare, la quale di per sè stessa non è precipitata dai sali piombici, ma che accompagna l'acido crenico nel suo precipitato. Dopo di aver lavato il precipitato, l'ho scomposto col solfido idrico, e svaporata la soluzione nel vòto. L'acido così preparato era giallo, screpolato, di sapor dell'acido crenico, ma non si rammolliva tenuto all'aria per un giorno, e presentava di nuovo varie bolle, dopo l'evaporazione della soluzione col calore. In conseguenza quest'acido conteneva simultaneamente un altro acido, ma la sua soluzione si comportava co' reagenti, come l'acido crenico; i precipitati che formava coll'acetato rameico e l'acetato argentico rassomigliavano perfettamente a quelli di quest'ultimo, ed il precipitato nel nitrato argentico diveniva porpora. Nel solfato ferrico produceva nel momento del contatto una tinta fosca, come avviene coll'acido crenico, ma il precipitato spariva ed il liquore diveniva chiaro. Intanto vi si formava talvolta un precipitato che rassomigliava talmente al crenato ferrico, che potevasi prendere in cambio di quest'ultimo, ma l'ammoniaca caustica non ha se non in parte disciolto tal precipitato. Quest'acido si distingueva inoltre perchè produceva una combinazione gialla, insolubile, con eccesso di acqua di calce.

2°. *Concino artifiziale, soprasaturato d'ammoniaca.* Per privare il concino dall'acido nitrico che vi aderiva, l'ho sciolto due volte nell'acqua ed ho ciascuna volta svaporato il liquore; solamente dopo di questa purificazione l'ho saturato coll'ammoniaca. Ho anche esaminato prima la sua maniera di agire sopra una soluzione di colla, nella quale ha prodotto copioso precipitato. La soluzione nell'ammoniaca è stata svaporata a secchezza; il residuo era una massa bruna, screpolata, e somigliante a mescolanza di crenato e di apocrenato d'ammoniaca. L'acqua scioglieva perfettamente questo residuo. La soluzione mescolata con piccola quantità d'acido acetico e poi coll'acetato rameico, ha dato un precipitato somigliante all'apocrenato rameico, ma meno solubile in acqua di quest'ultimo. Separato tal precipitato con le precauzioni superiormente indicate, ho potuto separare del crenato ra-

(1) L'Autore vuol probabilmente dire l'odor di sostanza azotata che brucia. — D. V.

meico, e, coll' idrogeno solforato, estrarre da questo un acido interamente simile all' acido crenico. L' alcool anidro scioglieva quest' acido rimanendo un crenato. L' acido separato dall' alcool coll' evaporazione, aveva un color giallo carico e sapor perfettamente simile a quello dell' acido crenico, dal quale peraltro differiva per le seguenti reazioni. Prima della neutralizzazione non ha prodotto che un precipitato insignificantissimo nell' acetato rameico, e non ha affatto precipitato il solfato ferrico, nè il nitrato argentico; ma il sale insolubile nell' alcool, essendo stato sciolto nell' acqua, ha dato col solfato ferrico un precipitato di crenato ferrico.

Il liquore dal quale è stato precipitato il crenato rameico, non ha somministrato precipitato coll' acetato piombico. Scomposto col gas solfido idrico, ha lasciato una soluzione che conteneva dell' acetato d' ammoniaca, ed una materia colorante gialla, combustibile, che i sali di piombo, anche il sotto-acetato, non potevano precipitare senza la presenza dell' acido crenico. Non v' era nitrato d' ammoniaca. In conseguenza il concino artifiziale è stato scomposto dall' azione dell' alcali in una materia gialla, ed in due acidi simili perfettamente all' acido crenico ed apocrenico.

3°. *Materia bruna particolore che non si scioglie nella reazione dell' acido nitrico sul carbone.* Si presenta in parte in forma di polvere fina, in parte in quella de' pezzetti adoperati del carbone. Dopo il disseccamento rassomiglia perfettamente alla fuliggine. I pezzetti di carbone si disgregano alla minima pressione. È in debole grado solubile nell' acqua, ma moltò più solubile nell' alcool anidro; dopo l' evaporazione del quale rimane in massa screpolata. Arrossisce la carta di tornasole. Si scioglie senza residuo negli alcali caustici, per esempio, nell' ammoniaca e nell' acetato d' ammoniaca. Ho ottenuto una massa nera, screpolata, che rassomigliava perfettamente al crenato d' ammoniaca, reagiva a modo degli acidi e si ridiscioglieva nell' acqua. La massa secca è stata trattata coll' alcool di 0,86, che con questo mezzo ha preso un color giallo. L' acetato piombico ha precipitato dalla soluzione alcoolica una porzione di crenato piombico, nel quale l' acido crenico era sotto la modificazione distinta da reazioni non anomale co' sali ferrici. La soluzione precipitata, che era gialla, è stata privata di piombo col solfido idrico, poi svaporata, ha rimasto una massa salina compenetrata di materia d' un giallo carico. L' alcool anidro scioglieva simultaneamente la materia colorante gialla ed una porzione del sale. Il sale era nitrato d' ammoniaca.

La combinazione ammoniacale insolubile nell' alcool s' è comportata perfettamente come l' apocrenato d' ammoniaca. In conseguenza la materia bruna, insolubile, era stata scomposta, mercè la saturazione coll' ammoniaca, in acido nitrico, in materia gialla non precipitabile dai sali piombici e rameici, e in 2 acidi somiglianti agli acidi crenico ed apocrenico. Un' altra porzione della materia bruna è stata sciolta nell' acetato potassico e precipitata coll' aggiunta di spirito di vino; il precipitato è stato lavato con lo spirito di vino debole, seccato e quindi sottoposto alla distillazione secca; in questo modo ha somministrato un liquore ammoniacale.

Un' altra porzione dello stesso sale è stata precipitata coll' acetato

baritico, e ben lavato il precipitato. Il liquore filtrato riunito alle acque di lavanda ha dato coll' acetato rameico del crenato rameico. La combinazione baritica era molto meno solubile nell' acqua di lavanda del verace apocrenato baritico. 29,9 parti di questa combinazione scomposte nel modo descritto di sopra, han dato 10,6 di cloruro baritico. Dietro questo risultamento, l'atomo dell'acido peserebbe 2708,7, e la sua capacità di saturazione sarebbe 3,7. In conseguenza quest' acido non è nè l' acido apocrenico ordinario, nè l' acido apocrenico del legno marcito. Inoltre gli acidi lo precipitano molto più compiutamente dalle sue dissoluzioni, e l' acido nitrico o non lo scioglie o poco. L' acido prodotto dalla dissoluzione della ghisa di ferro nell' acido nitrico è della stessa specie.

Dalle precedenti indagini sembra risultare che il terriccio, non che il carbone, trattato coll' acido nitrico, somministra de' prodotti particolari, de' quali queste ricerche non precisano è vero la natura, ma ce li mostrano dotati della proprietà, quando son saturati da un alcali od anche soltanto da un acetato d' un alcali, di sperimentare nella scomposizione loro un' alterazione in forza della quale formansi due acidi nitrogenati della più grande rassomiglianza con gli acidi crenico ed apocrenico, indipendentemente da una materia gialla, la quale si meschia in quantità determinata ai precipitati prodotti dagli acidi, ma che non è stata esaminata in particolare.

Questi acidi son essi realmente l' acido crenico e l' acido apocrenico, modificati soltanto in talune delle loro proprietà dalla combinazione cou un' altra materia? Ovvero appartengono a due specie di acidi, prossimi per le loro proprietà, ma lontani per la loro composizione, a somiglianza de' diversi acidi concinici vegetali? Oppure, l' acido crenico vi si trova lo stesso di quello che formasi con la putrefazione de' corpi organici, imbrattato da una materia che non sarebbe impossibile di separarne; e le sostanze che rassomigliano all' acido apocrenico son esse differenti o della medesima natura, ed appartengono alla gran classe de' corpi che indichiamo col nome di apotema? Son queste quistioni intorno alle quali le sperienze precedenti non permettono di rispondere in modo positivo, ma l' ultima delle quali sembra contener l' ipotesi più probabile.

Analizzando un' acqua ferruginosa che trovasi in una fontana su la terra Spierlinsrain, in vicinanza di Lahr, Haenle ha trovato un acido organico simile all' acido crenico, ma che ne differisce per varie proprietà distintive, ed al quale ha dato per questo motivo il nome di *acido puteanico* (da *puteum*, pozzo). Quest' acido si separa dall' acqua coll' ocra di ferro, dalla quale si estrae bollendola con la potassa caustica. L' acido non è precipitato dalla soluzione neutralizzata dall' acetato rameico, come avviene per l' acido crenico, ma lo è compiutamente dall' acetato piombico. Si scompone il precipitato bruno col solfido idrico, e si fa svaporare il liquore ottenuto. L' acido puteanico rimane allora in forma d' una vernice sul vetro, dal quale si può facilmente staccare in pezzi bruno-gialli, splendenti e traslucidi. È senza odore, di sapor fortemente acido e contemporaneamente un poco astringente, si scioglie facilmente nell' acqua, arrossisce fortemente il tornasole, è insolubile nell' alcool anidro, il quale lo preci-

pita da una soluzione acquosa concentrata. Alla distillazione secca dà dell'ammoniaca, che si fa soprattutto notare, se si è precedentemente aggiunta una piccola quantità d'un alcali caustico. Con gli alcali forma de' sali analoghi ad estratti. Il sale ammoniaco s'acidifica coll'evaporazione. Forma coll'ossido ferroso un sale solubile, coll'ossido ferrico un sale insolubile, ma coll'ossido ferrico e l'ammoniaca un sale doppio solubile. Coll'acetato potassico, e basico, formà un copioso precipitato d'un bianco volgente al giallo; coll'acetato rameico un precipitato giallo bianco sudicio. Il puteanato potassico non producendo precipitato, sembra formare un sale doppio solubile. Il nitrato d'argento vi produce un precipitato giallo bruno sudicio, solubile nell'ammoniaca caustica. Sembra da ciò risultare che vi son varî acidi consimili, formanti un genere comune, allo stesso modo degli acidi grassi volatili.

Brandes ha trovato nell'acqua minerale di Tanterhansen, un corpo che ha molta analogia co' precedenti, ma che ne differisce per diversi risguardi. Si deposita in combinazione coll'ossido ferrico a misura che il carbonato ferroso disciolto in quest'acqua assorbe ossigeno. Si raccoglie questo deposito, si sottomette alla levigazione per separarne la sabbia e la terra, e si fa digerire con la potassa caustica ed allungata, la quale discioglie i corpi organici e rimane l'ossido ferrico. Allorchè si neutralizza la soluzione filtrata, coll'acido acetico, formasi un precipitato d'acido umico, che si separa dal liquore con la filtrazione. Inseguito di che si fa svaporare il liquore a secchezza, e si tratta il residuo coll'alcool che scioglie l'acetato potassico. Il corpo organico che rimane ha le proprietà seguenti. È solubile nell'acqua, e la soluzione d'un bruno carico lo rimane, dopo l'evaporazione, in massa bruna nericcia, analoga alla pece, con ispezzatura lucida. È quasi insipido, ed alla distillazione secca dà ammoniaca. L'alcool anidro e l'etere non lo sciolgono; l'alcool acquoso ne scioglie piccola quantità. L'acido nitrico lo scioglie con iscomposizione e produzione d'una piccola quantità d'acido nitropicrico. L'acido solforico non vi ha se non una debole azione dissolvente, e non lo scompone. Questo corpo ha tanta affinità per le basi salificabili che la sua soluzione acquosa non precipita soltanto i sali degli ossidi metallici e delle terre, ma anche quelli delle terre alcaline. Quasi tutti questi precipitati son bruni; quello che contiene l'ossido rameico è azzurro, e quello che contiene l'ossido nichelico è verde. La soluzione di questo corpo è anche precipitata dall'infuso di noci di galla, e non è soggetta alla putrefazione. Questo corpo, che Brandes ha studiato in uno stato non privo di alcali, presenta in vero, qualche analogia coll'acido crenico, ma se ne distingue pel modo come si comporta coll'ossido rameico e coll'acido concinico.

Osservazioni generali sul terriccio. La mescolanza delle sostanze di sopra descritte con lo strato esterno della superficie della terra, constituisce la *terra vegetale* propriamente detta. La terra arabile è uno strato di terra vegetale, posto sopra uno strato di terra cha non contiene affatto terriccio. La sua fertilità è in proporzione della quantità di questo che contiene. Le piante diminuiscono continuamente la quantità di geina contenuta nella terra e quando si tolgono le piante che han vegetato in questa terra, come avviene con la terra arabile, questa infin si spossa

a tal segno, che non produce più nulla. Per tale oggetto bisogna coltivare le terre. I residui di natura animale, od il letame che si adopera a tale oggetto, sono a poco a poco tramutati in geina, e surrogano così le materie dissipate dalla vegetazione. I botanici che si sono occupati di fisiologia vegetale, han notato, che le piante vegetano bene senza geina, fino all' epoca in cui incominciano le loro funzioni sessuali. Ma tosto che questa sia terminata, che il frutto incomincia a svilupparsi, le piante assorbono una gran quantità de' principi nutritivi contenuti nella terra vegetale; e se questa non ne contiene, il fiore cade, senza produrre frutta. — Le sperienze alle quali T. de Saussure ha sottoposta la terra vegetale, sembran dimostrare che i tre principi constitutivi del terriccio possono convertirsi uno nell' altro per l' influenza alternativamente crescente dell' aria e dell' acqua. L' acqua converte in estratto di terriccio una parte della geina insolubile contenuta nella terra vegetale, e questa trasformazione s' estende di mano in mano, a segno che alla fine la maggior parte della geina diventa solubile. A contatto dell' aria la materia disciolta ritorna allo stato di geina. Il terriccio carbonoso che trasforma una porzione dell' aria in acido carbonico è esso stesso cambiato dall' aria in geina ed in estratto di terriccio, e da questa trasformazione sembran dipendere in parte i vantaggi del lavorare la terra, la quale è divisa dall' azione dell' aratro e posta all' influenza immediata dell' aria. A questo modo tutte le parti della terra vegetale contribuiscono alla nutrizione, mentre che probabilmente la dissoluzione dell' estratto di terriccio, quella del geato calcico, e forse anche quella del geato calcico-alluminico, sono immediatamente assorbite dalle radici. Durante una forte pioggia, questa dissoluzione penetra negli strati interni, spesso profondissimi della terra sterile, ma ciò non ostante non è perduta per la vita vegetabile, giacchè le radici degli alberi la cercano e la riconducono come sostanza propria al loro nutrimento.

Hermann ha analizzato il terriccio che copre una gran parte della Russia e della Siberia meridionale e si estende sopra una gran parte della Polonia. I Russi lo chiamano Tschornosenn. La sua altezza ordinaria è di 1 a 2 piedi, ma v'ha de' luoghi ne' quali è di varie tese In istato umido è nero, secco e rassomiglia alla terra d' ombra. Ne' risultamenti analitici seguenti A indica una terra che non è stata mai coltivata; B una terra coltivata da molto tempo, non concimata e per conseguenza magra; e C una terra dello stesso campo della terra B, ma presa ad una profondità alquanto maggiore di quella che è colpita dall' aratro.

		A	B	C
Sabbia		51,84	53,38	52,71
Argilla	Silice	17,80	17,76	18,65
	Allumina	8,90	8,40	8,85
	Ossido ferrico	5,47	5,66	5,33
	Calce	0,87	0,93	1,13
	Magnesia	0,00	0,77	0,67
	Acqua	3,08	4,75	0,04

Acidi combinati coll'ossido ferrico e coll'allumina.	Acido fosforico . .	0,46	0,46	0,46
	Acido crenico . . .	2,12	1,67	2,56
	Acido apocrenico . .	1,77	2,34	1,87
	Acido umico . . .	1,77	0,78	1,87
Estratto di terriccio.		3,10	2,20	0,00
Umina e radici		1,66	1,66	1,66

L'esperienza ha dimostrato che l'idrato ed il carbonato calcici, mescolati con la terra, favoriscono la vegetazione di una simile terra. La chimica non ha potuto ancora dar ragione, in modo soddisfacente, dell'effetto che esercita la calce; si sa intanto per esperienza che quando la terra contiene di questa terra alcalina, o, in sua vece, delle ceneri soltanto, il terriccio si consuma presto, e proporzionatamente la vegetazione diventa più abbondante. Si è conchiuso da ciò che la calce da una parte agisce eccitando la pianta a maggiore attività, e dalla altra parte rendendo più solubili i princìpi della terra vegetale, i quali sono assorbiti dalle radici in istato di soluzione nell'acqua di cui la terra trovasi imbevuta. La calce non è dunque un vero ingrasso. Contribuisce soltanto a favorire ed accelerare l'assorbimento de' princìpi che servono di nutrimento alla pianta, ed affinchè la calce torni utile, è necessario che s'introducano nella terra ingrassata dalla calce, de' materiali atti a somministrare novelle quantità di terriccio. La calce o l'alcali contenuto nelle ceneri, agisce anche accelerando la trasformazione delle materie organiche in terriccio.

Si sa per esperienza che lo gesso accresce anche la fertilità della terra, spezialmente quando vi si coltivano leguminose. Non è probabile che questo sale neutro agisca allo stesso modo della calce, e s'ignora qual'è la sua maniera di agire.

La terra vegetale che ha proprietà di poter ritenere fino a 3/4 del suo peso di acqua, senza apparire umida, come il carbone di legno, condensa l'umidore atmosferico. Ripete questa proprietà dalla geina che contiene, la quale è una delle più energiche sostanze igrometriche che si conoscano. Il terriccio può assorbire un peso di acqua doppio del suo, senza sembrare umido, e dopo di essere stato disseccato, attrae dall'aria in meno di 24 ore, una quantità di acqua che può variare a norma dello stato igrometrico dell'atmosfera, da 80 a 100 per cento del suo peso. Questa proprietà dipende dalla sua consistenza polverosa e leggiera, e la geina, la cui spezzatura è divenuta vetrosa per chimico trattamento, è priva di questa proprietà fisica, che è della massima importanza per la vita vegetale; avvegnachè, per questa proprietà il terriccio ritiene l'acqua nella terra e s'oppone all'evaporazione, ed è probabilmente quest'acqua che mantiene le estremità delle radici in istato da adiempere alle funzioni loro.

Si è solito di dividere la terra vegetale in terra fertile, ed in terra arida. La prima è diffusissima, di rado si presenta l'altra. Non produce nulla, se non musco: si forma ordinariamente ne' luoghi paludosi. Ha in generale la stessa composizione della terra fertile, ma mentre in questa la geina è unita alla calce e forse ad altre basi ancora, nella terra arida è combinata con acidi che, secondo le spe-

rienze di Einhof, sono gli acidi fosforico ed acetico. Perciò ha la proprietà di arrossire la carta di tornasole, e con la coltivazione somministra ceneri contenenti acido fosforico. Alla distillazione secca dà gran quantità d'un liquido acido, contenente acetato ammonico, e quando si distilla, dopo di averla mescolata coll' acqua, ottiensi un prodotto liquido che arrossisce la carta di tornasole e contiene del pari dell' acetato ammonico. In opposizione di Einhof, Sprengel assicura che la geina acida non si produce che per la mancanza di basi, e che la sua reazione acida dipende unicamente dall' acido geico che contiene, e non già dalla presenza di acido straniero. De Pontin ha fatto l' analisi d' una terra vegetale arida raccolta nel piano d' Eckerud nel governo d' Elfsborg in Isvezia. Egli ha trovato che la geina vi era combinata coll' acido malico, acetico e fosforico. La soluzione de' principi solubili della terra nell' acqua bollente, depositò, nell' unirla coll' idrato calcico, e questi acidi e la geina, di maniera che non si trovarono più nell' acqua se non vestigia d' acetato e d' idrato calcici. Ma quando si fece passare una corrente di gas acido carbonico attraverso del precipitato stemperato nell' acqua, la geina restò senza disciogliersi, in combinazione del carbonato calcico prodotto; mentre si formò una soluzione leggiermente gialliccia, che dopo l' evaporazione rimase un residuo di sali calcari. Questo residuo fu trattato coll' alcool, il quale s' impadronì d' una certa quantità d' acetato calcico, e rimase un sale calcico d' apparenza gommosa, solubile nell' acqua, ed avente le proprietà del malato calcico. Bruciando il geato calcico, e trattando il residuo coll' acido idroclorico, ottiensi una soluzione, la quale trattata coll' ammoniaca, dà un leggiero precipitato di fosfato calcico. La maggior parte della geina acida fu sciolta nel carbonato ammonico. Si versa dell' idrato calcico nella soluzione, che precipita la geina senza rimanere in soluzione un sale calcico. Ma quando, dopo di aver lavato il precipitato, si calcinò e si trattò il residuo coll' acido idroclorico, si ottenne una soluzione, la quale, scacciatone l' acido carbonico, produsse coll' ammoniaca un copioso precipitato di fosfato calcico. Queste sperienze confermano i dati di Einhof.

La terra vegetale arida diventa fertile quando si mescola con calce o cenere o terra, atteso che consiste principalmente in geina. L' assertiva di Sprengel che la dice prodotta in conseguenza dalla mancanza delle basi che si trovano nella terra fertile, è certamente esatta, ma non ne risulta che deve la sua acidità unicamente alla natura acida della geina. Le ceneri della terra vegetale acida contengono sempre gran quantità di silice.

È stata anche quistione d' una *terra vegetale resinosa*, che si è considerata come una modificazione particolare. Spesso la terra vegetale contiene piccola quantità di resina e di cera, che provengono dalle piante, la resina e la cera delle quali non marciscono, o marciscono dopo lunghissmo tempo.

Sprengel ha trovato 10 a 12 per 100 di resina e di cera proveniente dalla putrefazione dell' erica comune e dell' erica quaternata. De Saussure ha trovato della resina in quella de *rhodendron chrysanthum* e de Pontin ha trovato nella terra vegetale acra di Eckerud precedentemente citata, 8,75 per 100 d' una resina fusibile facilmente in

massa viscosa, d' odore aromatico aggradevole. Alla presenza della resina questa specie di terra vegetale dee la proprietà di bruciar per qualche istante con fiamma.

2. *Prodotti della putrefazione sotto l' acqua.*

Allorchè s' immergono nell' acqua materie vegetali fresche e non ammucchiate, resistono lunghissimo tempo alla putrefazione. Vi sono esempi di piuoli infossati nell' acqua, di vascelli sommersi, ecc. che si son conservati per secoli; similmente si può fabbricar senza pericolo sopra un fondo composto di piuoli infossati sotto l' acqua; ma queste materie vegetali soffron costantemente de' cambiamenti, e la loro distruzione non è che soltanto ritardata. Niuno ignora che se si infossa, al principio della calda stagione, un bastone nel fondo d' una acqua stagnante, si svolgono delle bolle di aria, che in alcuni luoghi s' innalzano anche spontaneamente: se si raccolgono, si trovano essere gas carburo tetra-idrico (CH^4). Il loro sviluppo dipende dai corpi organici posti al fondo dell' acqua o mescolati con la terra, i quali a poco a poco marciscono e trasformansi in una specie di terra vegetale nera, nota col nome di *terra limacciosa* o di *fango*. Questa terra è dolce al tatto, ed è nera, quando non è mescolata con corpi stranieri. Nel disseccarla si ristringe fortemente ed ha quasi sempre la proprietà di produrre su la cute una irritazione, risultamento della quale è di coprirla di piccioli punti rossi; ed a cagion di questa proprietà, in molti luoghi si adopera per preparare i bagni detti *fangosi*. I principi constitutivi della terra fangosa non sono abbastanza noti, per poterli paragonare con la terra vegetale prodotta dal contatto dell' aria. Lampadius ha analizzato un fango di bagno simile di Kleinschirma e vi ha rinvenuto i medesimi componenti del terriccio. Egli indica la composizione seguente: sostanza fibrosa non iscomposta 4, 32; crenati, apocrenati ed umati calcici, magnesici, alluminici, ferrici e manganosi 6,02; umina 2,01; carbonato calcico estratto coll' acido idroclorico 1,23; sabbia granitica fina 2,12; acqua 82,06. Totale 99,09.

La *torba* è un altro prodotto della putrefazione sotto l' acqua. In taluni terreni paludosi, producesi durante la state una vegetazione, che quando è terminata a poco a poco marcisce nell' acqua e forma uno strato di massa carbonosa, che cresce gradatamente, di maniera che lo stagno si riempie d' una specie di fango tenero, alla superficie del quale veggon formarsi novelle vegetazioni che poi anche esse periscono ed aumentano in tal modo il deposito di torba, fino a che finalmente il serbatoio d' acqua trovasi colmato. Ne' climi caldi, nei quali è abbondante la vegetazione e per conseguenza la massa di torba riceve ogni anno un aumento considerevole, la formazione della torba avviene più presto; ed all' opposto ne' paesi freddi, questa reazione è più lenta, e vi abbisognano secoli per produrre una torbiera alquanto considerevole. La torba è divenuta importantissima a cagione dell' utilità sua come combustibile, e l' agricoltore che scava a poco a poco la sua torbiera per bruciare la torba, crede che una quarantina di anni bastano per ripianare il vòto prodotto; ma questa spe-

ranza non è fondata, giacchè è in opposizione con le osservazioni eseguite con la maggior diligenza.

I principi constitutivi della torba son diversi sali, accidentalmente sciolti nell'acqua fangosa, tra i quali trovasi molto spesso il solfato ferroso ed il solfato calcico; più una materia combustibile particolare che forma la massa principale della torba. Essa è nera, talvolta d'un bruno nericcio, e contiene come il terriccio, molt'acqua. Col disseccamento si ristringe fortemente, perde la sua coerenza e diventa friabilissima. Sottoposta alla distillazione secca dà, secondo Bergsma, gas acido carbonico, e gas carburo d'idrogeno, gas il cui peso giunge quasi a 16 per 100 di quello della torba; 25 per 100 d'un'acqua acida empireumatica contenente dell'acido acetico, e talvolta dell'ammoniaca: 8 per 100 d'olio pirogenato; 37 per 100 di carbone; e 12 per 100 di cenere. Si è osservato che queste ceneri non contengono verun sale potassico. Post'a contatto con un corpo in combustione, la torba brucia senza fiamma come l'esca, emanando fumo disaggradevole. È insolubile nell'acqua, spesso arrossisce la carta di tornasole. Gl'idrati di carbonati alcalini la sciolgono ordinariamente senza lasciar altro residuo che le sostanze terrose che vi si trovano mescolate. Questa dissoluzione differisce essenzialmente da quella della gcina perchè quando il liquore alcalino è concentrato, la sostanza della torba vi si gonfia e vi si trasforma in massa gelatinosa, che assorbe tutto il liquore. Quando poi si mescola questa massa coll'acqua calda, si risolve in un liquido bruno, il quale diventa di nuovo gelatinoso quando si concentra coll'evaporazione. Questa soluzione è precipitata dagli acidi minerali ed il precipitato contiene, in combinazione chimica, l'acido adoperato ma, secondo Brandes e Gruner, non è precipitato dall'acido acetico, anche adoperandolo in eccesso. Se si svapora a secchezza la soluzione alcalina neutralizzata dall'acido acetico e si tratta il residuo coll'alcool, questo non ridiscioglie punto di acetato potassico, e la massa non si ridiscoglie nemmen nell'acqua. Prima della disseccazione del liquore, l'idrato calcico ne precipita la sostanza della torba; e se, dopo di aver bruciato il precipitato, si tratta coll'acido idroclorico, e si aggiunge dell'ammoniaca alla dissoluzione, ottiensi un poco di fosfato calcico. Einhof ha fatto conoscere che l'acidità della sostanza della torba dipende, come quella della terra vegetale, tanto dall'acido acetico, quanto dall'acido fosforico. Oltre di questa sostanza particolare, varie specie di torba contengono della resina e della cera, che si possono estrarre coll'alcool, e delle parti vegetali non distrutte, che rimangono quando si scioglie la torba in un alcali. La quantità di cenere che rimane dopo la combustione della torba, varia da 8 o 10 per 100 del peso della torba disseccata fino a 30 per 100 ed oltre. Queste ceneri sono composte di silice, e d'ossido ferrico, di fosfato calcico, d'allumina e spessississimo di solfato calcico e di sotto-solfato ferrico.

3. *Prodotti della putrefazione in seno della terra.*

Come l'ho già accennato, intendiamo con questo nome i residui de'corpi organici del regno vegetale, distrutti ed intieramente spariti

dalla superficie della terra. Tra questi corpi, meritano d'esser citati i seguenti: lignite, succino, retinite, mellite, carbon fossile, asfalto bitume, nafta e petrolio, non che una sostanza rinvenuta in varie acque di sorgenti.

La lignite è uno de' residui più moderni, posta tra terreni di alluvione, spesso sopra l'argilla ed il gres, e sotto la sabbia e l'argilla, sembra provenire da foreste rovesciate. I tronchi degli alberi son tutti spesso disposti nella medesima direzione, ma talvolta trovansi anche senz' ordine meseolati. Ne' luoghi ne' quali han conservata la loro forma esterna, ciò ch' è molto raro, sono schiacciati dagli strati di terra che li coprono. Molto spesso si è trovata la lignite delle frutta, la cui forma è stata così ben conservata, che se n'è conchiuso che questi alberi appartenevano ad una palma del genere *areca*, una specie che più non esiste. È intanto probabile che tali alberi non sono stati tutti della medesima specie. Spesso hanno essi a tal segno conservata la tessitura del legno, che si scorgono ancora gli anelli annuali nella loro sezione trasversale; ed in altri ne' quali non son visibili, si possano fare appparire trattando la lignite coll' acido nitrico.

Del resto, l'apparenza della lignite è molto varia: spesso presentasi in forma di sostanza bruna, terrosa, somigliante al terriccio, e, come questo composta o in modo analogo. Di questa natura è la lignite di cui trovasi un forte strato nelle vicinanze di Colonia e che si adopera come colore col nome di *terra d' ombre* o *terra di Colonia*. In questa massa trovansi tronchi di palme sparsi senza ordine. In altri siti la lignite è massa a frattura vitrea, che dicesi legno bituminoso, gagate, e nel quale la frattura degli anelli annuali è più lucida del rimanente. Talvolta il tutto è in istato di massa nera, screpolata, che non presenta forma alcuna determinata.

La lignite arde rimanendo molte ceneri, nelle quali scopronsi spesso vestigia di sali potassici. Alla distillazione secca dà i medesimi prodotti volatili del legno, ma in minor quantità, e rimane un carbone il cui peso giunge spesso a più della metà di quello della lignite. Il carbone proveniente da talune specie di lignite, ha, come il carbon di legno, la proprietà particolare d' assorbir gas, scolorare e disinfettar liquidi. Non abbiamo se non imperfetti dati su la natura chimica della lignite. Esaminando una specie di lignite bituminosa di Aran, Jameson trovò che l'acqua n'estrae un quinto del suo peso d' una sostanza bruna estrattiforme, che reagisce a modo degli acidi, e la cui soluzione è precipitata dall' acido idroclorico, dall' acqua di calce, dal cloruro baritico, solfato ferrico, solfato rameico e nitrato argentico. La parte insolubile nell'acqua fu trattata con soluzioni d' ammoniaca e di soda, che tolsero 1/3 del peso della lignite, d'una sostanza bruna, che sembrava avere la proprietà della geina, rimasero 2/3 di materia in forma di legnoso carbonoso, insolubile, la quale dopo la combustione rimase delle ceneri, composte di solfato calcico e d' ossido ferrico.

La lignite molto spesso si trova penetrata di solfato ferroso di allume a base d' ammoniaca ed a base di potassa; inoltre contiene della pirite di ferro, più di rado del solfuro di zinco e della galena. Ve-

run terreno della Svezia è di natura da fare sperare di trovarvisi lignite; il solo luogo in cui una parziale formazione sembra incominciata è quello ove la costa sud-ovest di Schoven s'approfonda sotto il mare, ed ove Nilson crede di aver trovato vestigia di strati di lignite (1).

Si trovano ancora nella lignite, ma di rado, talune altre sostanze che meritano di esser citate; tali sono il succino, la retinite, la mellite, il sevo di montagna.

Il succino si trova negli strati di lignite in Groellandia, in Prussia, in Francia, nella Svizzera ed in altre contrade. A Traheniéres nell' Hénégau, s'è trovato nell' argilla, misto a pochi residui d'alberi somiglianti alla lignite, che sembrano appartenere alle conifere. La più grande quantità di succino viene dalle coste meridionali del mar Baltico, in Prussia, ove è rigettato dal mare, tra Konigsberg e Memel; talvolta si è anche trovato su le spiagge della Scandinavia. Non può mettersi in dubbio che non trovansi nel bacino del mar baltico letti di lignite il cui carbone, ridotto in pezzi sotto l' influenza dell' acqua è trascinato dalle onde, mentrechè il succino che vi si trova rinchiuso è trasportato dal moto delle acque, nelle tempeste, verso la spiaggia più vicina ove si accumula. Trovasi inoltre il succino in varî luoghi dello strato superiore della terra: v'è in iscarsa mole e senza essere accompagnato da lignite. — Si è molto discusso su l' origine del succino; or sembra fuori dubbio che proviene dalla specie di albero che l' accompagna, e che originariamente era una resina sciolta in un olio volatile o in un balsamo naturale. Rispetto a ciò numerose sono le pruove. Spesso il succino offre l' impronta de' rami e della corteccia su cui ha colato ed alla cui superficie s'è consolidato; nel suo interno contiene spesso una quantità d' insetti, alcuni dei quali son così dilicati che non avrebbonsi potuto trovar così liberamente in mezzo alla massa, se questa non fosse stata fluidissima. Finora non si son ritrovate specie d' insetti viventi somiglianti a quelli che contiene il succino. Ad Upsal vedesi nel gabinetto di storia naturale della società delle scienze un pezzo di succino che contiene nel suo interno una corolla perfettamente conservata d' una pianta fanerogama ignota. Il succino in tal modo è stato originariamente analogo alle resine che gemono anche oggigiorno dai nostri alberi. Per le sue proprietà s' approssima principalmente al coppale.

Il succino, qual si trova in natura, è in pezzi traslucidi, or

(1) Debbo citare come meritevole d'esser collocato in questo luogo un fossile combustibile, lamelloso, che trovasi immediatamente sotto la terra vegetale presso di Melilli, in Sicilia, e che a cagion del cattivo odore che emana ha ricevuto il nome di *disodite* e gli abitanti del luogo lo chiamano *merda del diavolo*. È in forma di foglie d'un giallo o d'un grigio verdognolo; meschiata talvolta a radici. All' aria umida si gonfia e si riduce in pezzi. È flessibile, leggermente elastica; la sua densità è di 1,14 ad 1,25. È infiammabilissima e brucia con fiamma viva accompagnata da fumo il cui odore ricorda quello dell' assafetida. Dopo la combustione rimane una massa friabilissima che prende la forma della foglia. Questo fossile si riduce nell' acqua in massa, suscettiva d'essere impastata; l' alcool e gli acidi non gli tolgon nulla. Sembra consistere in una specie di scisto argilloso, contenente forse solfo ed asfalto.

senza colore, or d'un giallo chiaro, d'un bruno carico, d'un bianco di latte ed opachi; talvolta trovansi nello stesso pezzo tutte queste varietà. È alquanto più duro delle resine ordinarie, e come è suscettivo di polimento, qualche fiata si adopera per farne ornamenti. Strofinato diventa fortemente elettrico, e la parola elettricità deriva dal greco ἤλεκτρον nome col quale indicavasi in greco il succino. La sua densità è di 1,065 ad 1,070. Allorchè si pestano in un mortaio dei pezzi di succino alquanto grossi, le superficie fresche esalano l'odor d'un olio volatile aromatico, che ha analogia con quello dell'olio di pepe, ma che non si fa sentire se non durante la triturazione, e poi totalmente dileguasi. Riscaldato all'aria libera il succino si fonde a 287°, poi s'infiamma ed arde con fiamma chiara, emanando odore non disaggradevole. Non si fonde senza alterarsi. Allorchè se n'eseguе la fusione in vasi di vetro, e con le necessarie precauzioni, scorgesi che contemporaneamente entra in bollimento ed esala vapori formati di acqua, d'olio volatile e d'acido succinico; ritornerò su questo argomento nel trattare della distruzione delle materie vegetali con la distillazione secca. Dopo essere stato fuso, il succino si presenta in forma d'una resina fusa, semi-trasparente, leggermente bruniccia, alla quale si è dato il nome di *colophonium succini*. Questa massa è quasi intieramente insolubile nell'alcool, e si scioglie incompiutamente nell'etere: gli olii volatili e gli olii grassi la sciolgon meglio di qualunque altro corpo, e prendendo un color bruno-giallognolo. Intanto gli olii volatili rimangono senza sciogliersla una massa trasparente, gialla, gonfiata, elastica, che dopo l'evaporazione dell'olio s'indura e poi rassomiglia al succino non fuso. La quantità di questa massa è tanto minore per quanto la fusione del succino è stata più compiuta, ed è durata più lungamente. Se per molto tempo si riscalda il succino nell'olio di lino, fino a che questo bolle, si rammollisce, diventa flessibile e suscettivo di ritenere delle impronte; non si fonde però nè si scompone. Con questo trattamento, le porzioni del succino che erano opache, ordinariamente diventano trasparenti. In questo stato il succino è fragile come vetro per cambiamenti istantanei di temperatura, se non si fa lentamente raffreddare coll'olio.

Il succino consiste in una mescolanza di diverse sostanze, che sono: un olio volatile, due resine solubili nell'alcool e nell'etere, l'acido succinico, ed un corpo bituminoso resistente all'azione di tutt'i solventi, che forma la parte principale del succino. Questi principi si posson separare nel modo seguente: si riduce il succino in polvere sottilissima, il che è generalmente difficilissimo, e si fa digerire in vasi chiusi coll'etere, che si rinnova finchè scioglie qualche cosa. Secondo Heyer, l'etere in tal modo scioglie da 10 a 12 per 100 del peso del succino. Se si mescola questa soluzione gialla pallida con un poco di acqua in una storta, e si distilla l'etere, si trova, dopo la volatilizzazione dell'etere ed alla superficie dell'acqua, una resina molle, trasparente, quasi senza colore su gli estremi sottili, e gialla in massa. Questa resina emana odore analogo a quello del succino quando si pesta ed aderisce alla dita. È un balsamo naturale, il quale probabilmente è una porzione del balsamo primitivo, che ha dato origine al succino, e che è stato preservato dalla distruzione

dalle parti alterate ed indurite che lo circondano. Perde gradatamente la sua viscosità, ma conserva per lungo tempo della mollezza e dell' odore. Allorchè si tocca, le dita ne conservano l' odore per varie ore. Se questo balsamo, dopo la distillazione coll' etere, si riscalda coll' acqua alla superficie della quale s' è raccolto, passano lentamente, coll' acqua che distilla, alcune stille d' un olio volatile, che si scioglie in quantità notevole nell' acqua; contemporaneamente il balsamo si trasforma, come la terebintina, sottoposta al medesimo trattamento, in una resina la quale, dopo il raffreddamento del liquore, è d' un giallo pallido, opaca e così fragile, che basta stropicciarla tra le dita per ridurla in polvere.

L' acqua su la quale galleggia la resina nella storta è acida. Filtrata ed abbandonata all' evaporazione spontanea somministra cristalli d' acido succinico. Da ciò risulta che quest' acido esiste bello e formato nel succino, e che non è, come si è generalmente supposto, il prodotto della distillazione secca di questo corpo (1). Del resto, Unverdorben ha fatto conoscere che si può anche estrarre dal succino con una soluzione alcoolica di potassa.

L' acqua che trovasi nel recipiente, dopo la distillazione, è mescolata con qualche stilla d' olio volatile, ma non ne dà maggior quantità quando si raffredda fino a 0°. Ha odor forte ed aggradevole, misto d' odor di olio di pepe e di olio di rosmarino. Ha sapor prima fresco, poi aromatico e riscaldante, punge la lingua, e questa sensazione dura lunga pezza.

La resina separata dall' olio volatile è fusibilissima; nell' acqua bollente si rammollisce a segno da riunirsi in massa; ma sol dopo essersi fusa a temperatura avanzata, sembra trasparente dopo il raffreddamento. Si scioglie facilmente negli alcali quando è in eccesso; ma la sua combinazione coll' alcali è insolubile in un liquido contenente alcali libero. Svaporata a secchezza la soluzione di questo resinato, rimane una vernice trasparente, chiara, la quale, trattata coll' acqua, vi si scioglie in parte, mentre un' altra porzione rimane in una massa mucillaginosa gonfiata. Le resine contenute in queste due combinazioni possono separarsi dall' alcali con un acido.

Si possono anche separar queste due resine una dall' altra trattandole coll' alcool di 0,84 che scioglie a freddo l' una e rimane la maggior parte dell' altra. Si può anche sciogliere la mescolanza delle due resine coll' alcool a caldo, ed abbandonare la soluzione al raffreddamento: una delle resine si precipita allora in istato polveroso e, con una evaporazione spontanea, se ne deposita novella quantità. In fin rimane una dissoluzione gialla e limpida, e che dopo una svaporazione continuata, resta una resina alquanto molle e limpida, il cui odore ricorda quello dell' olio volatile di succino. Questa resina è fusibilissima, giacchè è già liquida a 100°; è solubilissima nell' alcool è nell' etere. Si scioglie anche negli alcali, e la soluzione, che è d' un

(1) Ho già detto di sopra che Lecanu e Serbat han trovato l' acido succinico ne' prodotti della distillazione della terebintina. Posteriormente Unverdorben ne ha ottenuto senza distillazione. Dietro ciò può essere che quest' acido molto più frequentemente s' incontrasse ne' balsami e nelle resine delle conifere.

giallo chiaro di succino, che si ridiscioglie nell' acqua e nell' alcool, ma che deposita una materia mucillaginosa, quando ritienc aocora della resina polverosa. La soluzione del resioato potassico è precipitata dalla potassa. L' acido idroclorico ne precipita la resina in massa voluminosa, gelatinosa, quasi bianca, dopo il disseccamento, ed a frattura vitrea. Con la fusione abbandona l' acqua e diventa gialla.

La resina che si è depositata in forma polverosa, è più solubile nell' alcool anidro. Si deposita in polvere da una soluzione saturata all' ebollizione. La sua soluzione abbaodonata all' evaporaziooe spontanea, la deposita in polvere leggiera, voluminosa, d' un bianco di neve. Si fonde difficilmente; ed allo stato fuso è giallògoola, ma solidificandosi diveota perfettamente trasparente. Si scioglie negli alcali e la soluzione, che è senza colore e che è precipitata da una novella quantità di alcali, coll' evaporazione somioinistra una massa bianca, opaca, che gonfia nell' acqua, in cui si scioglie in parte. Gli acidi precipitano da questa combinazione un idrato di resioa che è semitrasparente finchè è umido. La presenza di questa resina nella resina gialla, rende opaca la mescolanza delle due resine fusa nell' acqua bollente; ed a questa resina ancora la soluzione comune delle due resine nell' alcool dee la proprietà di rimanere uo intonaco bianco e terroso, quando se ne fan svaporare alcune goccie sopra lamioa di vetro. V' è così grande analogia tra questa resina e la resina corrispondente della resina dammara (v. to. VI) che merita di fissare l' attenzinne de' chimici.

La porzione del succino che non si scioglie nell' etere può chiamarsi *bitume di succino*. È insolubile nell' alcool, negli olii volatili e negli olii grassi, non che nelle soluzioni d' alcali caustico. Questo bitume si presenta io forma di polvere gialla, leggiera, che possiede ancora le prioeipali proprietà del succino. Riscaldato all' aria libera soffre una spezie di arrostimento, e s' abbruna emanando odore di grasso bruciato, ma non si fonde. Riscaldato in vaso distillatorio, somministra un olio senza colore, pirogenato, e si fonde in una massa bruna carica, che quasi totalmente trasformasi, con prolungata distillazione, in un olio giallognolo pirogenato, che per quasi quasi tutta l' operazione ha l' odore dell' olio di cera ed alla fine di olio di succino. Nella storta rimane pochissimo carbone. Se s' interrompe l' operazione tosto che il bitume di succino è compiutamente fuso, ottiensi una massa resinoide, la quale, dopo il raffreddamento, veduta in piccoli pezzi è trasparente come la colofonia. Questa sostanza si polverizza facilmente e la sua polvere è fortemente elettrica. Questo corpo resinoide è quello che forma la principal parte constitutiva del succino fuso, che adoperasi per la preparazione di talune vernici. L' alcool col quale si tratta questa sostanza le toglie piccola quantità d' una resina gialla fusibilissima, pochissimo solubile oegli alcali; l' etere ne estrae quindi una considerevole porzion di materia, rimaoendo una massa bruoa e viscosa. Dopo l' evaporazione dell' etere, rimane una resina dura, traspareote d' un giallo-bruniccio. La parte insolubile nell' etere si scioglie nell' olio di terebintina e nella nafta, ad eccezione d' una materia gialla-chiara, trasparente, elastica, iosolubile in tutti questi liquidi. Dopo l' evaporazione dell' olio, questa materia insolubile diventa dura, si abbruna e prende l' apparenza del bitume non

alterato. A caldo l'olio di terebintina e gli olii grassi sciolgono facilmente la resina fusa; rimanendo tuttavia la materia elastica di che si è fatta menzione. L'alcool anidro versato in questa soluzione, ne precipita la maggior parte della resina, e l'etere produce parimente un precipitato, sebben meno abbondante.

Il bitume di succino ha qualche analogia con la sostanza descritta nel tomo precedente, che si ottiene quando s'imbianchisce e si precipita col cloro una soluzione alcalina di gomma lacca, e che rimane quando si scioglie nell'alcool la resina bianca. Analogamente al bitume di succino, questa sostanza somministra, quando si fonde in vaso distillatorio, una resina bruna, trasparente, dalla quale l'alcool estrae una piccola quantità, l'etere una quantità maggiore di materia, e che quindi cede all'olio di terebintina una sostanza resinoide giallo-rossigna. Il residuo, insolubile in quest'olio, è una materia bruna, elastica, che s'indurisce col disseccamento, e che sembra essere una porzione della materia primitiva, che non è stata alterata, o che non lo è stata sufficientemente.

La differenza principale tra le proprietà del bitume di succino, e quelle della sostanza della gomma lacca, è la solubilità di quest'ultima nella potassa che la fa ritornare allo stato di resina. Ma se si mescola del bitume di succino con una soluzione d'alcali caustico e si svapora il tutto, fino a che la massa di succino si fonda coll'idrato potassico, svolgesi una certa quantità d'un olio pirogenato, ed ottiensi un resinato potassico, il quale, ridotto in polvere, cede all'acqua l'eccesso di alcali che contiene. La soluzione alcalina è senza colore e quando si neutralizza coll'acido idroclorico, produce un leggiero precipitato sensibilissimo, che odora fortemente d'olio di succino, mentre rimangono nel liquore vestigia d'acido succinico; ma questo precipitato non sembra consistere in bitume di succino, e tutto annunzia esser semplicemente un residuo delle due altre resine che non era stato separato da una porzione di polvere più grossolana. Il resinato potassico si scioglie nell'acqua tiepida e pura con un color bruno, rimanendo soltanto del bitume di succino non alterato. Quando si svapora la soluzione ottiensi una massa screpolata, bruna, che si stacca dal vetro, e che dopo di essere stata ridisciolta nell'acqua, dà coll'acido idroclorico un precipitato mucillaginoso d'un biancobigio. Questo precipitato d'idrato di resina, abbandona l'acqua quando si fonde, dopo il raffreddamento; si presenta quindi in forma d'una resina d'un giallo-carico, dura e trasparente, solubile in piccola quantità nell'alcool anidro, che ne rimane colorito in giallo. Si scioglie ugualmente e in maggior parte nell'etere, e l'olio di terebintina la scioglie compiutamente.

Or che conosciamo la composizione del succino, ci riuscirà più agevole d'intendere il modo come si comporta con gli altri corpi. L'*acqua* non vi ha azione, e non ne separa la più piccola parte d'acido succinico. L'*alcool anidro* col quale si tratta scioglie gli stessi corpi dell'etere; ma affinchè questi liquidi agiscano, fa mestieri che il succino sia ridotto in polvere eccessivamente sottile, giacchè i grani non si rammolliscono, ed il solvente non penetra nell'interno de' grani il cui diametro è visibile. La soluzione alcoolica è d'un giallo chiaro

e quando si svapora coll' aiuto del calore, rimane una resina molle, gialla, limpida. Se si versa dell' acqua nella soluzione alcoolica, questa diventa latticinosa e riman tale dopo la distillazione dell' alcool; nondimeno deposita una porzione di resina d' un giallo-pallido. Quando si svapora il liquore latticinoso a secchezza, ottiensi una sostanza polverosa, debolmente aggregata: questa sostanza cede all' acqua dell' acido succinico, ed il residuo, insolubile nell' acqua, è in gran parte quella resina polverosa, poco solubile nell' alcool freddo. La soluzione acquosa, coll' evaporazione somministra una massa estrattiva giallo-pallida, amara, acida, dalla quale l' ammoniaca separa una sostanza gialla, insolubile nell' acqua; il liquore filtrato coll' evaporazione dà cristalli puri di persuccinato ammonico.

Secondo Unverdorben, il succino in polvere si scioglie a freddo nell' *acido solforico* concentrato, che ne riman colorito in bruno; l'acqua, versata in questa soluzione ne precipita la maggior parte del succino. Il precipitato contiene una data quantità di acido solforico combinato, e quando si sottomette alla distillazione secca, dà, oltre i prodotti ordinarî della distillazione del succino, piccola porzione di gas solfido idrico. La porzione del succino che l' acqua non precipita dalla dissoluzione acida, resta disciolta quando si neutralizza l' acido; rassomiglia all' estrattivo, ma non è precipitata dai sali piombici e stagnici. Se si fa bollire una soluzione di succino nell' acido solforico ottiensi, come ordinariamente, del concino e del carbone. L' *acido nitrico* converte il succino in un corpo resinoide e poi lo scioglie.

Dopo di aver ridotto il succino in polvere fina, se si fa bollire con una soluzione d' *idrato* o di *carbonato potassico*, l' alcali non discioglie affatto resina, o ne discioglie poco; ma scioglie gran quantità d' acido succinico. La polvere di succino che rimane cede all' acqua del resinato potassico e rimane indisciolto del bitume di succino. Io son convinto che facendo bollire il succino in polvere impalpabile con una lisciva alcalina, e trattando la parte non disciolta coll' acido idroclorico caldo ed allungato, si può estrarre dal succino tutto l' acido succinico che contiene, senza render intanto il residuo inetto per la preparazione della vernice di succino, dopo essere stato fuso. Se si fa digerire il succino in polvere con una soluzione alcoolica d' idrato potassico, il resinato potassico si scioglie coll' acido, ma il primo può essere in gran parte precipitato dall' acqua.

Secondo Drapiez la composizione del succino è: 80,59 di carbonio; 7, 31 d' idrogeno; 6, 73 d' ossigeno; 3, 27 di ceneri (composte di 1, 54 di calce; 1, 1 d' allumina; 0, 03 di silice); perdita 2, 1. Questi dati non possono essere se non approssimazioni, poichè sono stati dedotti dalle analisi de' prodotti che somministra il succino alla distillazione secca, e dalle quantità relative di questi prodotti, che Drapiez ha ottenuto dal succino di Trabenieres.

Il succino non si adopera soltanto per la fabbricazione di taluni oggetti di lusso, ma anche in farmacia, per la preparazione de' diversi rimedi che ottengonsi principalmente sottomettendolo alla distillazione secca, e, nelle arti, se ne fa uso per preparare la vernice di succino. A tale oggetto si fa fondere il succino a mite colore, e quando è perfettamente liquido, senza essersi abbrunato per l' azion del ca-

lore, si scioglie una parte della resina così ottenuta in tre parti di buona vernice ad olio di lino, e si allunga la soluzione versandovi dell' olio di terebintina.

Retinite. Si è dato questo nome ad una resina fossile che accompagna talvolta la lignite. È in pezzi rotondi, allungati, pesanti talvolta varie once, e circondati da una corteccia scabrosa d' un grigio-sudicio; ha spezzatura resinoide, che ordinariamente è meno lucida della frattura della resina ordinaria; di rado è trasparente, qualche volta traslucida, e quasi sempre grigio-gialliccia, bruna o rossa. Il suo peso specifico varia da 1,07 ad 1,33. La retinite è abbastanza fusibile, ma meno però della resina ordinaria; s' infiamma facilmente, brucia con fiamma splendente, fuligginosa ed emanando un fumo, il cui odore, analogo a quello del succino non è disaggradevole. Dopo la compiuta combustione rimane un poco di cenere. Non può ammettersi che tutte le resine trovate negli strati di lignite ne' varî paesi, presentino la medesima uniformità di composizione; come per esempio il succino che sembra consistere in una specie unica; ma la loro composizione ha sempre qualche cosa di analogo, in quanto che contengono, come il succino, due resine in proporzioni variabili, una delle quali è solubile nell' alcool, specialmente nell' alcool anidro, e nell' etere contenente alcool, mentre l' altra è insolubile in questi mestrui.

Deesi a Bucholz la più compiuta analisi d' una retinite. 100 parti della retinite nello strato di lignite di Halle, sono state trattate, allo stato di polvere, coll' alcool anidro, che ne rimase indisciolte 9 parti. La porzione *disciolta* era una resina dotata delle proprietà generali delle resine vegetali. Dopo l' evaporazione dell' alcool, questa resina era d' un giallo-bruniccio, insolubile nell' acqua, solubile nell' alcool di 0,833. Quest' ultimo la scioglieva meglio a caldo che a freddo, a segno che, una dissoluzione saturata al calore dell' ebollizione, si raddensava col raffreddamento. Questa resina era anche solubile a caldo ed a freddo nell' alcool anidro. Gli olii di terebintina e di petrolio non la scioglievano. Gli olii grassi la scioglievano con difficoltà e coll' aiuto del calore. Si combinava facilmente con gli alcali; ma la combinazione era insolubile nell' acqua alcalina e raccoglievasi alla superficie del liquore. L' acqua pura, al contrario, scioglieva il resinato divenendo di color bruniccio, e la potassa lo precipitava di nuovo da questa dissoluzione. — La porzione della retinite *insolubile* nell' alcool, non si scioglieva nell' acqua; l' etere puro di 0,715 al calor dell' ebollizione ne scioglieva piccolissima quantità, che si depositava durante il raffreddamento. Si scioglieva, sebben difficilmente, negli olii bollenti, e la potassa caustica la scioglieva ugualmente all' ebolizione. Riscaldata si fondeva con difficoltà, si scomponeva e diveniva nera emanando odore aggradevole. — Sottemettendo l'intiera retinite alla distillazione secca, Bucholz ottenne un olio giallo-bruniccio, della consistenza dell' olio di lino, che infin divenne bruno e denso come sciroppo; inoltre, distillarono alcune goccie d' un' acqua acida, contenente dell'acido acetico senza ammoniaca, e senza acido succinico, e si sviluppò del gas acido carbonico, e del gas carburo d' idrogeno.

Hatchett ha analizzata un' altra retinite, proveniente da Bory in Inghilterra. Somministrò 55 parti d' una resina solubile nell' alcool, e 42 parti d' una resina insolubile, che Hatchett chiamò bitume, e che, secondo Johnston, dopo la combustione rimane 13 parti di cenere, composte d'allumina e d' un poco di silice. Secondo lo stesso chimico, la resina solubile nell' alcool forma de' sali con le basi e la sua composizione è $C^{25}H^{24}O^{5}$. Un'altra retinite del capo Sable, nell' America del Nord, fu esaminata da Troost, il quale la trovò composta di 55 1/2 parti di resina solubile e di 42 1/2 parti di resina insolubile nell' alcool, che somministrò inoltre 1 1/2 di ceneri composte d' allumina e d' ossido ferrico.

Thomson ha descritto una resina fossile di Highgatehill in Inghilterra, che aveva dell' analogia con la retinite, in quanto riguarda le sue proprietà fisiche, ma ne differiva per le sue proprietà chimiche. Questa resina è d' un giallo-bruniccio, trasparente, di lucentezza resinosa, più dura della colofonia, ma più molle del copale. Il suo peso specifico è di 1,046. Si fonde senza scomporsi, emanando odor non disaggradevole, ed arde con fiamma senza rimaner residuo. L' alcool appena ne scioglie una quantità insignificante, e l' acqua la precipita da questa dissoluzione. L' etere la rende opaca, bianca e facile a rompersi, ma non ne scioglie quantità degna di nota. L' acido solforico la carbonizza, l' acido nitrico la scompone, sciogliendone una porzione, che è precipitata dall' acqua, e rimanendone un' altra che è colorata in rosso. L' acido acetico e gli alcali non la sciolgono. Questa resinosa si è trovata in masse isolate, mentre foravasi un monticello isolato; è probabile che non abbia la stessa origine di quella che proviene dagli strati di lignite.

Il *sevo di montagna* s' incontra rarissimamente. Se n' è trovato in Inghilterra, presso di Merthir-Tydwill; in Iscozia, presso di Luch-Fire (in quest' ultimo luogo galleggiava alla superficie dell' acqua d' una torbiera); a Saint-Gall in Isvizzera, ove trovasi con la lignite che n' è impregnata.

Il sevo di montagna è in masse gialle, e, per lo più bianche, or lamellose, or granose; talvolta è trasparente, tale altra opaco; ha lucentezza iridescente, è insipido, senza odore e fusibilissimo. Può distillarsi senza notevole alterazione. È insolubile nell' acqua, ma si scioglie nell' alcool, nell' etere, negli olii grassi e negli olii volatili. Gli alcali non lo sciolgono, nè lo saponificano. Come questa sostanza proviene probabilmente da materie organiche non identiche, le porzioni che se ne sono in varii luoghi trovate non han perfettamente le stesse proprietà. Tre specie se ne sono finora esaminate: 1) Il sevo di montagna proveniente da Merthyr-Tydwill è stato analizzato da Conybeare che gli ha dato il nome di *hatchettina*. Questa sostanza riempie dei piccoli filoni, circondati di spato calcare, i quali trovansi nella miniera di ferro, appartenente alla formazione di carbon fossile di questo luogo. È d' un giallo chiaro, o d' un giallo-verdiccio, e nelle parti sottili è traslucida. Si fonde a 76°,6, e quando si distilla spande odor bituminoso e rimane un leggiero residuo di carbone. È solubile nell' etere e, dopo l' evaporazione spontanea di questo liquido, rimane in goccie molli, senza odore. 2) La seconda specie di sevo

di montagna viene da Loch Fyne; è senza colore, più leggiera dell' acqua, e ripiena di bolle d' aria. Il suo peso specifico è di 0,6078 e, con la fusione, giunge a 0,983. Si fonde a 47° e distilla a 143°. Allo stato fuso è trasparente, ma nel rapprendersi perde la limpidità sua. Si scioglie nell' alcool, nell' etere, negli olii grassi, e negli olii volatili e nel petrolio, ma la dissoluzione saturata a caldo, col raffreddamento deposita porzione della sostanza disciolta. Non è attaccata dalla potassa caustica. 3) La terza specie di sevo di montagna viene da Saint-Gall, è stata esaminata da Stromeyer che l' ha chiamata *schererite*. È ora in gruppi isolati, or ricopre pezzi di legno, il cui interno n' è anche penetrato, e che, per questo motivo, si son meglio conservati nel loro stato primitivo. È senza colore, traslucida, di lucentezza iridescente, senza odore, insipida, alquanto più pesante dell' acqua. È grassa al tatto e facile a spezzarsi tra le dita; si fonde a 45°, e diventa allora trasparente. La massa fusa conserva spesso la sua liquidità, anche dopo il raffreddamento; da ultimo si rapprende in massa cristallina, composta di aghi quadrilateri intralciati. Se si tocca la massa raffreddata ancora liquida con corpo estraneo in un tratto si consolida (1). Distilla senza alterarsi, e, quando i suoi vapori si condensano, cristallizza. Non sembra scomporsi allorchè si fan passare i suoi vapori a traverso di una canna incandescente. All' aria libera s' infiamma coll' azione del calore, ed arde con fiamma lucente, fuligginosa, emanando odor non disaggradevole e senza rimaner residuo. L' acqua non la scioglie affatto, ma è solubilissima nell' alcool: la soluzione è senza colore e, durante l' evaporazione spontanea, la materia sciolta si deposita in cristalli: quando vi si versa dell' acqua diventa latticinosa. La soluzione, saturata al calore dell' ebollizione, durante il raffreddamento abbandona una porzione della schererite disciolta. L' etere la scioglie in quantità anche maggiore, e durante la svaporazione si deposita in cristalli. Si scioglie negli olii grassi e negli olii volatili; introdotta nel gas cloro, ne assorbe una certa quantità e diventa liquida; poi si deposita una combinazione di questo corpo col cloro, in massa granosa, d' odore aromatico aggradevole. Questa combinazione non è attaccata da un eccesso di cloro, nè reagisce a modo degli acidi; è fusibilissima e può esser distillata, nel qual caso se ne scompone una piccola porzione, poichè rimane un poco di carbone nella storta, e si svolge dell' acido idroclorico. È solubilissima nell' alcool. L' acido solforico concentrato scioglie facilmente la schererite, ma simultaneamente ne scompone una piccola porzione, prende un color bruno-nericcio; allorchè poi si neutralizza col carbonato baritico, trovasi nel liquore un sale baritico solubile. L' acido nitrico l' attacca con difficoltà, alla fin fine però la scompone quando è caldo e concentrato. Gli acidi idroclorico ed acetico non vi hanno azione; dicasi lo stesso degli alcali caustici.

La porzione di schererite di cui s' è impregnato il legno, può separarsene facilmente coll' alcool, e la soluzione ha leggiera tinta gialliccia, dipendente da un' altra sostanza. Allorchè si mescola coll' ac-

(1) In talune circostanze il fosforo e lo zolfo presentano lo stesso fenomeno.

qua, diventa bianca e latticinosa, e vedesi raccogliere alla superficie una massa della consistenza della crema, la quale, dopo il raffreddamento è formata di piccoli cristalli; ma il liquore riman latticinoso a tutte le temperature tra 0° e 60°. Dopo essersi svaporato col calore, rimane un grasso non cristallizzato, bruno-giallognolo trasparente, che al calor dell' ambiente, è molle come la cera calda, e che del resto ha le stesse proprietà chimiche, della porzione cristallizzata senza colore. Coll' evaporazione spontanea dell' alcool, cristallizza come quest' ultima. Macaire-Princeps assicura di aver trovato in questa specie di sevo di montagna, 73 di carbonio, e 24 d' idrogeno val dire quasi CH^4; ciò che non è però troppo probabile, perchè questa sarebbe la relazione atomistica del gas carburo tetraidrico.

Joubert e Desvaux hanno scoperto, non è molto, un altro sevo di montagna, che chiamano *nafteina*, e che trovasi tra i cristalli di carbonato di calce che formano dei gruppi nel calcare di transizione della contrada di Beaulieu (Maine-et-Loira). Appena cacciato all' aria è trasparente, verde-grigio e di odor di nafta, donde il nome di nafteina. Il contatto dell' aria, dopo qualche tempo, la rende gialla, rossa ed opaca. Ha consistenza gelatinosa, viscosa, è grassa al tatto, si fonde a 51° e galleggia sull' acqua; si scioglie nell' alcool concentrato e bollente, nell' etere, e nell' olio di terebintina, ma non si scioglie in una lisciva potassica bollente. Fusa, produce una macchia di grasso su la carta. Posta su i carboni accesi, s' infiamma, ma non esala fumo ed odor di grasso. Per quanto può giudicarsene dalla descrizione datane da questi chimici, è composta di sevo di montagna, di piccola quantità di nafta, e d' una combinazione ferrosa, che assorbendo l' ossigeno dell' aria, prende un color rosso.

Un altro sevo di montagna è stato descritto da Dumas e da lui indicato col nome d' *idrialina*, perchè trovasi in un minerale della miniera di mercurio d' Idria, che ha l' apparenza del carbon fossile. Questo minerale che porta il nome di minerale color di fegato (Lebererz) è composto di cinabro penetrato d' una sostanza organica che spesso presenta delle impronte di conchiglie, ciò che spiega la presenza della materia organica. Allorchè si riscalda il Lebererz, entra in fusione e produce un sublimato di cristalli dilicati, che sono l' idrialina. Ma il miglior metodo per prepararla è quello di ridurre il minerale in polvere sottilissima e farlo lungamente bollire coll' olio puro di terebintina, in un matraccio a collo lungo abbastanza, da potersi condensare i vapori e ricadere nel vaso. Secondo Schroeter otterrebbesi una quantità d' idrialina molto maggiore eseguendo l' ebollizione sotto una forte pressione. L' idrialina cristallizza col raffreddamento dell' olio. Si può tornare a versar l' olio su la parte non disciolta, e farlo bollire di nuovo fino a che esso dà de' cristalli col raffreddarsi. Dumas l' ha anche ottenuta riscaldando il minerale in una corrente di gas acido carbonico; con questo mezzo essa s' è condensata in aghi su le parti men calde dell' ordigno. Ma il sublimato contiene del mercurio, di cui si priva, sciogliendolo nell' olio di terebintina e facendo cristallizzare di nuovo. S' isola col filtro, quindi con la pressione tra doppî di carta sugante, e finalmente lavandola coll' alcool concentrato che scioglie l' olio. L' idrialina forma cristalli dilicati,

senza colore, è difficile a fondere, perchè incomincia a scomporsi alla temperatura della fusione; così 10 parti d'idrialina sublimate, anche nel vòto, non ne danno che 1 parte dopo l'operazione. Nella sua scomposizione con la distillazione, non producesi olio pirogenato, nè resina pirogenata, nè acqua; ma Dumas non ha indicato la natura delle sostanze che si formano. È insolubile nell'acqua e quasi insolubile nell'alcool e nell'etere. Il suo solo solvente è l'olio di terebintina, dal quale si separa col raffreddamento L'acido solforico concentrato la scioglie: la soluzione ha un bel colore azzurro carico, come la soluzione d'indaco. Dumas l'ha trovata composta di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	94,9	3	94,835
Idrogeno.	5,1	2	5,165

Glocker ha descritto col nome di *ozokerite* un'altra specie di sevo di montagna che trovasi presso Slaoik, nel distretto di Bulchan in Moldavia, in masse compatte di considerevole altezza, e tale che gli abitanti ne fan candele, che illuminano bene e danno un odore aggradevole, quando si spengono; da ciò il nome, da χερος sentire, e da οζειν cera. Il suo colore è bruno-giallo con un riflesso verde in talune direzioni; è traslucido su gli orli sottili, ha debole odore di pece minerale, é un pò più dura della cera gialla, s'ammollisce col calor della mano, e può modellarsi come la cera. Il suo peso specifico è di 0,955, secondo Glocker, e di 0,940 a 20°,5 secondo Malaguti. Si fonde ad 84° e bolle a 300°. Arde con fiamma bianca, poco fuligginosa ed infin rimane una quantità di carbone; il quale per altro si consuma senza residuo. È intieramente insolubile nell'acqua; l'alcool e l'etere lo sciolgono, ma in quantità insignificante; gli olii grassi e gli olii volatili lo sciolgono bene. Non si combina cón gli alcali e non è attaccato dall'acqua di cloro; ma se si dirige il cloro sull'ozokerite fuso, questo si altera, diventa più molle di prima e solubile nell'etere. L'acido solforico lo scompone a caldo, con isviluppo d'acido solforoso, rimane una massa carbonosa, ed il liquore carico di colore, trattato coll'acqua, produce un precipitato bruno carico e fioccoso. L'etere estrae dalla massa carbonosa non disciolta una sostanza molto analoga alla cera bianca. L'ozokerite è poco attaccato dall'acido nitrico; al calor dell'ebollizione svolgesi deutossido d'azoto, ma la parte non disciolta non ha sofferta alterazione. Allorchè si fa bollire l'ozokerite a varie riprese coll'alcool di 0,813, questo scioglie una massa senza colore, o giallo-pallida, ed alla fine rimane una massa bruna che vi è insolubile. La porzione solubile nell'alcool che è estratta con ebollizioni successive, diventa meno fusibile e più densa a ciascuna ebollizione. Malaguti trovò che la porzione estratta con la prima operazione aveva un peso specifico di 0,845 e si fondeva a 75°, e che la porzione estratta inseguito aveva un peso specifico di 0,852 e si fondeva a 78°. Il residuo bruno insolubile aveva un peso specifico di 0,957 e si fondeva a 90°. L'ozokerite é in conseguenza una mescolanza di varî corpi somiglianti. L'ozokerite è stata analizzata da Magnus e da Malaguti che vi han trovato:

	Magnus.	Malaguti.	
Carbonio	85,80	85,80	86,20
Idrogeno	13,55	13,95	14,15

L' analisi di Malaguti s' approssima alla composizione CH^2, di maniera che l' ozokerite sarebbe una modificazione polimerica di questa formola. Ma il residuo insolubile nell' alcool avendo anche questa composizione, ne segue che le materie differenti che sono nella mescolanza, son tutte prive d'ossigeno e composte della stessa maniera sopra 100 parti.

Trommsdorff padre ha descritto un sevo di montagna, che incontrasi in una specie di deposito di torba (il sito non è indicato), la maggior parte del quale è però formato di legno infradicito, delle specie nocciolo, betula, ontano, pino. V' ha grandi pezzi di questi legni che si son ben conservati, e nelle fenditure de' quali trovasi una sostanza giallognola, analoga ad un grasso, di tessitura fogliacea, cristallina, e che se ne può separare coll'alcool, dal quale cristallizza in laminette bianche, analoghe a quelle dell' acido borico e grasse al tatto. Non ha odor nè sapore, si fonde a 107°,5, e nel solidificarsi prende una tessitura cristallina. In questo stato il suo peso specifico è di 0,88. Si può distillare. Arde con fiamma gialla e fuligginosa. 100 parti di etere caldo ne sciolgono 130 a 140 parti; il liquor raffreddato si rapprende in massa bianca. Gli olii grassi e gli olii volatili la sciolgono a caldo. È poco solubile nell' alcool freddo; l' alcool bollente di 94 centesimi ne scioglie 3,5 parti, e la soluzione si rapprende in ammasso di foglie cristalline col raffreddamento. L' acqua non vi ha azione. L' acido nitrico non l' attacca, e l' acido solforico poco. La potassa non la scioglie ed il potassio non la scompone. Secondo un' analisi di Trommsdorff il giovane, è composta di.

	Trovato.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	92,429	1	92,452
Idrogeno.	7,571	1	7,458

Ne segue che ha per formola CH, della quale peraltro sembra essere una modificazione polimerica.

Mellite. Rinviensi in uno strato di lignite vicino d' Arteru, in Thuringe, nelle crepaccie del legno bituminoso. È un sale cristallizzato rassomigliante esternamente al succino, e che altro non è che mellitato alluminico. La forma primitiva de' cristalli è l'ottaedro a base quadrata, ma spesso trovasi in altre forme secondarie; del resto son di rado compiti e la superficie loro è sempre scabrosa o solcata. La mellite è trasparente; gialla o giallo-rossigna; con lo strofinio diventa negativamente elettrica; ha una densità di 1, 58 ad 1, 66, con la calcinazione diventa bianca. Bollendola in polvere sottile coll' acqua questa scioglie un sursale. Gli acidi trasformano la mellite in sursale o la sciolgono. Gli alcali caustici ugualmente la sciolgono; i carbonati alcalini la scompongono, s' impadroniscono del suo acido e rimangono l' allumina. Secondo l' analisi di Wöhler, la mellite è composta

di 14, 5 d'allumina, di 41, 4 d'acido mellitico e di 44, 1 d'acqua di cristallizzazione: quest' ultima contiene sei volte tanto ossigeno della base, e si svolge ad un calor prossimo al punto d'ebollizione dell' acido solforico, senza che l' acido mellitico si scomponga. La mellite contiene inoltre vestigia di resina che la colorisce e forse le comunica l' odore aromatico che emana quando brucia.

Per ottener l' acido *mellitico*, si tratta la mellite ridotta in polvere impalpabile, con soluzione bollente di carbonato ammonico. Svolgesi del gas acido carbonico, e l'allumina si deposita; ma come il mellitato ammonico sciolto contiene un poco di allumina, bisogna abbandonarlo alla cristallizzazione; dopo di aver concentrato il liquore. Si ridisciolgon quindi i cristalli puri nell' acqua, si precipita, la soluzione coll' acetato piombico, si lava il precipitato, si stempera nell' acqua e si scompone col gas solfido idrico. Il liquore acido filtrato, svaporato a secchezza dà una polvere senza colore, che offre appena indizio di cristallizzazione, e che, dopo di essere stata ridisciolta nell'alcool freddo, cristallizza coll'evaporazione spontanea in aghi dilicati riuniti a stelle. L' acido così ottenuto ha sapor fortemente acido. È inalterabile all' aria; soffre un' avanzata temperatura, anche quella dell' acido solforico bollente, senza scomporsi; ed alla fine si carbonizza senza entrare in fusione. Sottoposto alla distillazione secca, è scomposto, e produce un sublimato acido, cristallino, fusibile, che sembra essere un acido pirogenato. In questa esperienza riman nella storta molto carbone; ma non formasi olio e non si avverte il più leggiero odore empireumatico. Quest' acido è solubilissimo in acqua, e quando si svapora questa soluzione a consistenza di sciroppo, formasi alla sua superficie una crosta; ma l'acido non cristallizza, e se si svapora il liquore a secchezza, rimane in istato di polvere bianca. L' acido mellitico è ugualmente solubilissimo nell' alcool freddo, ed abbandonata la soluzione all' evaporazione spontanea cristallizza. L' alcool bollente gli fa soffrire un cambiamento del quale tratterò di qui a poco. L' acido solforico concentrato non l' attacca a freddo, ed a caldo lo scioglie senza scomporlo. Si può anche svaporare totalmente l' acido solforico senza che l'acido mellitico che rimane ne venga alterato. L' acido nitrico concentrato fumante non lo scioglie, anche al calor dell' ebolizione, e l' acido mellitico può esser separato dall' acido nitrico con la distillazione, senza che quello soffra la menoma alterazione. La composizione di quest' acido è stata determinata da Liebig e Wöhler, analizzando il sale argentico disseccato a 100°. Eglino vi han trovato:

		Atomi
Carbonico	50, 21	4
Ossigeno	49, 79	3

Potrebbesi paragonar questa composizione all' acido ossalico ammettendo che l' acido mellitico risulti dalla combinazione dell' acido ossalico con un atomo di radicale. Infatto, l' acido ossalico = C 2 + 3 O e l' acido mellitico = 2 C 2 + 3 O.

Intanto ricerche posteriori di Liebig e Pelouze fan considerare la composizione di quest' acido sotto un diverso punto di veduta. Questi

chimici han notato che i mellitati potassico, rameico, ed argentico ritengono 1 atomo di acqua alla temperatura di 100.° Ordinariamente i sali potassici perdono la loro acqua di cristallizzazione a questa temperatura, e i sali argentici o non contengono acqua o se ne contengono, l' abbandonano facilmente. Intanto il mellitato argentico non cede la sua acqua che a 180°, ciò che induce a presumere che l' atomo di acqua non vi è allo stato di acqua combinata, ma a quello d' ossigeno e d' idrogeno facente parte della composizione dell' acido. Dietro ciò la formola dell' acido è $C4H^2+4O$, e contiene :

	Atomi.	Centesimi.
Carbonio	4	42,570
Idrogeno	2	1,737
Ossigeno	4	55,693

L' atomo pesa allora 718, 232, e la sua capacità di saturazione è 13,923 o il quarto del contenuto d' ossigeno. Se si ammette al contrario come vera la prima composizione, l'atomo pesa 605, 752 e la capacità di saturazione è 16, 596, o il terzo del contenuto d' ossigeno. Il sale argentico disseccato a 180° e privato d' 1 atomo di acqua con questo mezzo, sarebbe allora una combinazione di 1 atomo di argento e di 2 atomi di C_2O_3, che abbiam di sopra proposto di chiamar ossalile, perchè in varie combinazioni fa l' uffizio d' un radicale elettronegativo. In questa teorica, l' idrogeno dell' acido ripristina a 180° l' ossido argentico per produrre dell' ossaliluro argentico Ag $(C_2O_3)^2$, composto proporzionale al solfuro argentico AgS^2. Questo modo di vedere, se l' esperienza lo confermasse, sarebbe di grande importanza scientifica. Finora è ancor permesso di metterlo in dubbio. Di vero Liebig e Pelouze han trovato, che, nel sale ammoniacale, i volumi relativi dell'acido carbonico e dell' azoto erano in una relazione concordante con questa teorica; ma questa circostanza non indica se l' acido ha per formola $C4H^2O4$ ovvero $C4O^3$. Forse l'analisi dell'acido cristallizzato permetterebbe di risolvere questa quistione. Se l' acido cristallizzato ha per formola $C4H^2O4$, non è ancor tolta la difficoltà in favor della novella teorica, giacchè, in questo caso l'acido è acido mellitico idrato$=C4O^3+H_2O$; ma se si trovasse $C4H^2O4 +H_2O$ la natura dell' acido sarebbe decisa. Al più la formola $C4O3 +H_2O$ non ha nulla d' inverosimile. L' acido crenico che studieremo in appresso è composto di C^5O^4 ed il suo idrato ha per formola $C^5O^4+H_2O$.

L' acido mellitico forma con gli alcali, con le terre e con gli ossidi metallici, de' sali particolari, che si scompongono quando si calcinano, rimanendo del carbone e somministrando de' prodotti che non contengono idrogeno. La seguente descrizione de' mellitati è fatta dietro i dati di Woehler.

Mellitato potassico. Il sale neutro ha la forma di cristalli acicolari irregolari. Ottiensi il sale acido versando l' acido nitrico in una soluzion concentrata del sale neutro, fino a che non formasi più precipitato, e riscaldando il liquore fino a che il precipitato si ridisciolga. Durante il lento raffreddamento, il sursale cristallizza in prismi

esagoni, non simmetrici a sommità obblique. Questo sale ha sapore acido; fa rossa la carta di tornasole; ed è così poco solubile come il tartaro. Esposto all' azion del calore somministra prima l' acqua di cristallizzazinne, poi si gonfia fortemente ed in un tratto si carbonizza. Questo sale fu quel che Vauquelin prese per acido mellitico. — Il *mellitato sodico* cristallizza in aghi dilicati di lucentezza setacea. — Il *mellitato* ammonico si deposita in cristalli molto voluminosi, trasparenti e lucidi, che prendon due forme diverse, a norma di circostanze non ben determinate: le due forme appartengono al prisma obbliquo. Il sale cristallizzato in una o in un' altra di queste forme è debolmente acido, o trovasi allo stesso grado di saturazione, ed i sali di forma cristallina diversa o contengono differenti quantità di acqua, ovvero sono del numero de' sali suscettivi di cristallizzare in due forme (son cioè dimorfi), secondo che si depositano durante il raffreddamento, o durante un' evaporazione lenta, ad una temperatura intermedia tra 25° e 35°. Uno di questi sali si conserva lungamente all' aria senza alterarsi, e poi diventa d' un bianco latteo ed opaco; ma non perde la sua forma. L' altro sale diventa opaco, granoso, polveroso al momento stesso che si toglie dal liquido, sia che si asciughi o si metta su carta umida, oppur s' introduca in un cannello ben chiuso; in questa circostanza non sembra però abbandonar l' acqua. Tuttavia una metà d' un cristallo conserva la sua limpidità, e non cambia più inseguito. — Il *mellitato* baritico è insolubile in acqua, ma si scioglie in eccesso di acido, ed inseguito cristalizza. Il miglior modo di ottenerlo è di unire l' acetato baritico coll' acido mellitico. — Il *mellitato calcico* si precipita in fiocchi bianchi, che dopo il disseccamento sono in masse formate di piccoli aghi dilicati, di lucentezza setacea, leggiere come il sughero fossile. Contiene poco più di 21 per cento di acqua. — Il *mellitato alluminico* è la mellite nativa. Se si precipita una soluzione d' allume col mellitato ammnnico, ottiensi un precipitato, che contiene 9,5 per cento d' allumina, e 48 per cento di acqua. Quest' ultimo precipitato sembra essere un sursale o un sale doppio. — Il *mellitato ferrico* è in polvere di color giallo Isabella, che non si scioglie affatto nell' acqua, ma si scioglie negli acidi. — Il *mellitato piombico* è polvere bianca insolubile in acqua. — Il *mellitato rameico* è un precipitato azzurro chiaro, voluminoso, insolubile. Sul filtro diventa di azzurro sempre più carico, e scema contemporaneamente di volume, fino a ridursi in polvere d'un bel colore azzurro, composta di piccoli cristalli. Questo sale riscaldandolo abbandona 20 per 100 d' acqua di cristallizzazione; l' ammoniaca lo scioglie divenendo di colore azzurro carico, e la dissoluzione dà poscia cristalli romboedrici d' un azzurro carico, i quali sono *sotto-mellitato rameico-ammonico*. All' aria i cristalli perdono l' ammoniaca e diventan verdi. Il sale doppio neutro produce de' cristalli azzurri, di altra forma, inalterabili all' aria. — *Mellitato argentico*. Precipitasi in polvere bianca, versando l' acido mellitico nel nitrato argentico. Riscaldandolo detona debolmente, e dà dell' argento metallico. — Ottiensi del *mellitato argentico-potassico* unendo una soluzione di mellitato potassico con una soluzione alquanto acida di nitrato argentico. Il sale doppio cristallizza dopo qualche tempo in prismi esagoni splendentissimi. Allorchè si ri-

scalda, perde prima l'acqua, poi in un tratto si gonfia, e si converte, con una specie di detonazione, in massa allungata ed attortigliata, la quale è mescolanza di argento e di carbonato potassico.

Acido mellitico alterato dall' azione dell' alcool. Se si scioglie l'acido mellitico nell' alcool anidro, e dopo di aver per qualche tempo bollita la soluzione, si svapora, non si ottiene acido mellitico, e rimane uno sciroppo bruno carico, che si dissecca in massa solida, trasparente, la quale non presenta indizio alcuno di cristallizzazione. L'acqua che si versa su questa massa, riman prima separata senza bagnarla, come avviene con le resine; dopo qualche tempo soltanto questa sostanza diventa bianca alla superficie ed opaca; inseguito di che questa reazione si propaga in tutta la massa, mentre che formasi un liquore acido emulsivo. La sostanza insolubile, separata, è una polvere bianca, insipida che si fonde facilmente, e si rapprende col raffreddamento in massa cristallina. Arde come una resina, e, alla distillazione secca, si carbonizza, senza produrre sublimato cristallino. È solubile nell' alcool, e l'acqua la precipita da questa soluzione, che reagisce a modo degli acidi. Questo corpo è un acido, insolubile nell' acqua fredda, leggermente solubile nell' acqua bollente. Si combina con le basi. Il sale ammonico è solubile nell'acqua e, dopo l'evaporazione, si deposita in massa cristallina, che reagisce a modo degli acidi ed il cui sapore è amaro. L'acido idroclorico precipita l'acido dalla soluzione di questo sale. Secondo Wöhler quest' acido s' approssima più all' acido benzoico che a qualunque altro; ma ne differisce essenzialmente, in quanto che è scomposto dalla distillazione secca.

Carbon fossile. Questa sostanza, che sembra consistere in residui di grandi masse vegetali, ripete l'origin sua da un' epoca dell' esistenza del nostro globo molto più remota di quella in cui si son formate le precedenti sostanze. Il carbon fossile forma degli strati che spesso prolungansi a grandissime distanze, la cui spessezza varia da uno ad alcuni pollici, fino a varî piedi. La sua giacitura offre questa circostanza degna di nota, che spessissimo il carbon fossile forma differenti strati separati, di variabili spessezze posti gli uni sopra gli altri. Si son contati fino a 60 di questi strati; si alternano allora con talune rocce che son sempre le stesse dappertutto ove rinviensi carbon fossile, e che consistono principalmente nelle seguenti; una specie di grès a grossa grana; uno scisto argilloso pieno di pietrificazioni ove trovansi di rado de' pesci, ma più spesso delle felci, la cui grandezza talvolta è colossale e un gran numero delle quali trovasi ancora alzato in su la radice; vi si osservano inoltre spessissimo delle graminacee ed altri vegetali pietrificati (1); dell' argilla plastica refrattaria; della marna; del porfido argilloso, contenente radici rami ed anche tronchi pietrificati (2); una miniera di ferro formata di mescolanza di car-

(1) La massa di questi ordinariamente è cambiata in carbon fossile; ma han rimasto nella roccia che lo circonda compiutissime impronte della forma loro.

(2) Queste pietrificazioni altro non sono se non gli spazî che ha rimasto il legno distrutto e che, durante la distruzione del legno, riempivansi di silice allo stato di calcedonia, circostanza nella quale gli anelli annuali hanno spesso preso un altro colore di quello degli intervalli, di maniera che la pietra rassomiglia in modo ma-

bonato ferroso e d' idrato ferrico, e dalla quale ricavasi grandissima parte del ferro lavorato in Europa; finalmente de' frammenti di quarzo agglomerati da sabbia ferrifera. La giacitura del carbon fossile fa abbastanza vedere che le circostanze che han determinato la sua formazione si son varie volte riprodotte nello stesso sito, ed hanno esercitato una lenta azione, non disturbata da veruna cosa. Non è possile di riconoscere la natura de' materiali che han dato origine al carbon fossile; ma se si considera più da vicino la giacitura del carbon fossile che presenta spessissimo la forma d' un bacino, si è indotto a supporre che i materiali si son raccolti allo stesso modo di quelli della torba; ma che la formazione del carbon fossile è stata di tratto in tratto interrotta; poichè gli strati terminati sono stati ricoperti da strati di terra mescolati con acqua, alla superficie de' quali la formazione di carbon fossile ha ricominciato e continuato, fino a che il nuovo strato non venisse di nuovo ricoperto da terra di alluvione.

Il carbon fossile rinviensi in tutt' i paesi della terra, dall' equatore fin presso i poli; ciò pruova abbastanza che all' epoca di sua formazione i paesi polari non eran così freddi come ora lo sono. In Isvezia non si è trovato il carbon fossile che su la costa occidentale Schonen, presso Hoganas, ma vi è in istrati poco alti e consiston semplicemente in una specie intermedia in età tra la lignite ed il carbon fossile verace.

La natura chimica del carbon fossile è ancor poco nota. Il suo peso specifico varia da 1,16 ad 1,30. Varie specie di carbon fossile quando si riscaldano si ammolliscono, e bruciate all' aria, od esposte a debole corrente, o in vasi distillatorî, rimangono una massa carbonosa, splendente, che si accende con difficoltà ed è il *coak* degl' inglesi. Altre specie di carbon fossile, al contrario, non entrano in fusione e rimangono una massa di carbone senza coerenza. Tutte le specie di carbon fossile dan con una compinta combustione, variabili quantità di cenere, le quali son principalmente composte di silice e d' allumina, ma che inoltre contengono piccole quantità d' ossido ferrico, di calce e talvolta di magnesia. Non vi si trovano nè fosfati, nè cloruri. Alcuni carbon fossili bruciano con fiamma forte e lucente, come il carbon fossile compatto (candle-coal) degl' inglesi, il carbon fossile di Hoganas, ecc; altri carbon fossili dan poca fiamma. La massa principale de' carbon fossili è insolubile in tutt' i mestrui; l' etere estrae da talune specie una piccola quantità d' una sostanza nera, analoga alla pece. Secondo Lampadius, questa sostanza resinosa trovasi nelle specie di carbon fossile adattate per la fabbricazione del coke, e forma 3 a 5 per 100 del loro peso. La sua fusibilità è cagione che questi carbon fossili, esposti a forte calore o ad una specie di carbonizzazione, danno un carbon coerente e gonfiato; giacchè perdono totalmente questa proprietà, quando si privano della resina. Questa non si scioglie soltanto nell'etere, può anche estrarsi coll' alcool anidro ed in ispezialtà col solfido carbonico. La sua frattura

mifesto al vero legno; come il midollo del legno era marcito prima che tal reazione si stabilisse, è avvenuto che la cavità così prodotta ha potuto rivestirsi di piccoli cristalli di quarzo senza di esserne peraltro ripiena.

ha lucentezza vitrea. Si fonde ad 87°, 5. Arde con fiamma fulliginosa, e senza residuo. Coll' aiuto del calore si scioglie negli olii grassi e negli olii volatili. La massa principale del carbon fossile potrebbe quasi esser paragonata alla parte insolubile del succino ed alla resinite; con la differenza che è colorata; ma il carbon fossile contiene spessissimo un elemento che non si trova in questi ultimi corpi, ed è il nitrogeno, perciò dà dell' ammoniaca quando si distilla e spesso trovansi tra i prodotti secondari del gas per l'illuminazione, delle quantità d' ammoniaca molto considerevoli, da poter trarne profitto. La composizione elementare della massa insolubile del carbon fossile separata dalle materie accidentali che forman le ceneri è stata determinata da Thomson, Crum e Karsten. Ma le sperienze del primo di questi chimici han dato risultamenti così poco probabili (ha egli, per esempio trovate da 1/4 a 16 per 100 di nitrogeno e nel candle coal 21,56 per 100 d'idrogeno) che stimo inutile di qui riferirle. I due ultimi chimici non han tenuto conto del nitrogeno. Crum ha trovato nello splint-coal 70,9 di carbonio, 24,8 d'ossigeno e 4,3 d' idrogeno; nel candl-coal 72,2 di carbonio, 21,0 d' ossigeno e 6,8 d'idrogeno. Karsten ha trovato nella stessa specie di candle-coal 74,83 di carbonio, 19,72 d' ossigeno e 5,45 d' idrogeno. Nel carbon fossile di Newcaptle, Karsten ha trovato 84.99 di carbonio, 11,78 d' ossigeno, 3,23 d'idrogeno. In generale la quantità di carbonio contenuta nel carbon fossile varia da 75 a 90 per 100.

Posteriori ricerche su la composizione elementare de' carbon fossili sono state fatte da J. Richardson, sotto la direzione di Liebig. Il contenuto d' azoto non ha potuto esser determinato con certezza. Bruciati nell' ordigno che ordinariamente si adopera per le analisi delle sostanze azotate, han dato fino a 4 per 100 di azoto, quantità che Richardson dichiara troppo grande, considerata la piccola proporzione di sale ammoniaco che somministrano i prodotti della distillazione del carbon fossile. Secondo le sperienze fatte con altri metodi il quantitativo d' azoto sembrava variare da 2/5 a 2 per 100, secondo le specie di carbon fossile. Del resto i componenti sono stati determinati col metodo della combustione ordinaria. Gli specchietti seguenti contengono i risultamenti del lavoro di Richardson.

SPECCHIETTO I.

Specie di carbon fossile	Luogo dell' estrazione	Carbonio	Idrogeno	Ossigeno ed Azoto	Ceneri
Splintk.	Wylam	74,823	6,180	5,085	3,912
	Glasgow	82,924	6,491	10,457	11,128
Cannelk	Lancaschire	83,753	5,660	8,059	2,548
	Edimburgo	67,597	5,405	12,432	4,566
Cherryk	Newcastle	84,846	5,048	8,430	11,676
	Glascow	81,204	5,453	11,923	1,421
Cakingk	Newcastle	87,952	5,239	5,416	1,393
	Durham	83,274	5,171	3,036	12,519

SPECCHIETTO II.

Specie di carbon fossile	Luogo dell' estrazione	Quantità di ossigeno necessario per la compiata combustione di 100 parti di carbon fossile, fatta deduzione dell'ossigeno contenutovi.	Quantità relativa di calore somministrata da uno stesso peso di carbon fossile, il valor calorifico del carbon fossile d' Edimburgo essendo = 100, 000.	Quantità relativa di calor somministrata da uno stesso volume di carbon fossile, quella somministrata dal carbon fossile d'Edimburgo essendo 100,000.
Splintk...	Wylam........	240,1	110,34	108,99
	Glasgow.......	250,5	115,12	104,15
Cannelk..	Lancashire....	257,4	117,83	117,91
	Edimburgo...	217,6	100,00	100,00
Cherryk.	Newcastle.....	259,9	116,68	112,07
	Glasgow.......	240,0	112,12	107,78
Cakingk..	Newcastle.....	167,7	122,56	119,03
	Durham.......	252,2	114,98	111,13

Il primo specchietto non abbisogna di spiegazione. La prima colonna del secondo specchietto indica la quantità di ossigeno che 100 parti di ciascuna specie di carbon fossile dee assorbire dall' aria per la sua compiuta combustione. Questa quantità d' ossigeno rappresenta il valor calorifero di ciascun combustibile, ammettendo che il calore sviluppatosi da un combustibile è in ragion diretta della quantità d' ossigeno consumata nella combustione compiuta (1).

Descriverò più innanzi i prodotti della distillazione del carbon fossile, trattando di questa operazione. Quando si tratta il carbon fossile in polvere coll' acido nitrico ottiensi la stessa specie di concino (come si è riferito a p. 199) e contemporaneamente una sostanza resinoide che rimane allorchè si svapora l' acido e si scioglie il concino nell' acqua. — Tutti conoscono l' uso del carbon fossile come combustibile.

Antracite (da ανθραξ carbone). Si dà questo nome ad una specie di carbon fossile che contiene così poche sostanze separabili con la distillazione secca che si può considerare quasi come carbone puro. L' antracite trovasi in varii luoghi, ma la sua principal giacitura attualmente conosciuta trovasi a Wilkesbarre nell'America settentrionale. L'antracite contiene gli stessi avanzi vegetali del carbon fossile ordinario, ciò che indica che ha la medesima origine di questo; ma si distingue perchè la carbonizzazione sotterranea che l' ha prodotta è giunta al suo massimo grado. Sarebbe un ottimo combustibile se la difficoltà della sua combustione non fosse tale che fa mestieri mescolarla con altre materie più combustibili per poterla consumare. Un' altra specie d' antracite, o forse, più esattamente una specie di coke nativo, è il com-

(1) Risulta dalle recenti ricerche di Ure (*The Athenaeum*, 1829, n° 620), e di Hess (Comptes-reodus des séaoces de l'Academie des Sciences, pel 1840, p. 779) che il metodo cousistente a misurare l' effetto utile d' un combustibile dalla quantità d' ossigeno ch' esige per la sua combustione dee essere rigettato. Ure ha trovato che più un carbon fossile contiene idrogeno meno calore dà. Hess ha cercato di stabilire i due principi segueoti: 1° *Quanda due sostanze si cambinano tra loro in varie proporzioni le quantità di calore emanate da queste diverse combinaziani si trovan tra loro in una ragion semplice e multipla;* così rappresentando la quantità di calore emaoata da 1 atomo di acido solforico anidro ed 1 atomo di acqua, con 8, si trova che le quantità emanate di calore da $SC^3 + H_2O$ ed H_2O, $SC^3 + 2H_2O$ ed H_2O, $SC^3 + 3H_2O$ e $3H_2O$, $SC^3 + 6H_2O$ ed un eccesso di acqua, sooo rispettivamente 2,1, 1 e 1. — 2°. *Avvenuta una cambinaziane, la quantità di calore sviluppata è costante, o che la combinazione avvenga direttamente o che abbia luogo indirettamente ed a varie riprese.* Per esempio, se si satura una base, come l' ammoniaca, la potassa, ecc., coll' acido solforico, si trova che l' acido solforico concentrato sviluppa più calore dell' acido più allungate; ma si aggiunge al calore sviluppato dall' acido più debole, la quantità di calore sviluppata dall' acqua per portarlo a questo stato di diluzione, e si avrà un numero costaute. Hess conchiude da quest' ultima legge che oella combustione del carbon fossile, la somma di calore corrispoudente ad una data quantità di acqua e d' acido carbouico, che provengono dalla combustione di questo combustibile, essendo costaote, se l' idrogeno si trovasse combinato anteriormente al carbonio, questa combinazione noo ha potuto aver luogo seuza sviluppo di calorico, e questa quantità sviluppata non può più ritrovarsi nella quantità eliminata dalla combustion deffioitiva. Ne risolta per la pratica la regola: che *un combustibile composta svolge sempre meno calore de' suoi elementi presi isolatamente.* — B. V.

bustibile del Meissner detto *carbone in bastoni*. Questo combustibile risulta da un carbon fossile il quale, posto ad una certa distanza da una roccia basaltica, ha sofferto una distillazione secca pel calore sviluppato da questa roccia nell' atto del suo sollevamento, ed ha rimasto un coke il cui nome indica la sua configurazione in bastoni che formano un angolo retto con la superficie del basalto.

Dicesi *bitume asfalto*, o *asfalto*, una sostanza nera ch' esternamente rassomiglia al carbon fossile. Ha la composizione de' corpi organici, ma non possediamo indizio alcuno sull'origine sua. S' incontra nei terreni moderni che sono evidentemente terreni di alluvione, ne' quali talvolta forma grandi strati, come, per esempio, all' isola di Trinidad, ove trovasi alla superficie della terra una massa d' un miglio inglese di lunghezza, ma di molto minore larghezza ed estendentesi inoltre su le terre vicine. Webster, che ha esaminato questo fenomeno geologico particolare, riferisce che questa massa presenta la giacitura ed i caratteri d' uno strato di carbon fossile, la cui carbonizzazione non è ancor compita ma progressivamente e giornalmente avanzasi verso il suo termine; secondo lui, questo deposito è d' altronde circondato da una vegetazione sommamente lussureggiante di piante analoghe alle felci che sembrano anche avere accompagnato la gran formazione carbonifera de' tempi antichi. La maggior parte dell' asfalto che trovasi in commercio proviene dal mare Morto, che lo rigetta su le sue spiagge ove si raccoglie: da ciò deriva il suo nome di *bitume di Giudea*. Se ne traggono parimenti grandi quantità dalla Trinidad e da altre località, e l' asfalto è di quelle sostanze naturali non rare.

L' asfalto è d' un nero di pece, e la sua frattura e lucida come quella della pece. Con lo strofinio si carica d' elettricità negativa. La sua densità varia da 1,07 ad 1,2 e per lo più è di 1,13 ad 1,16. Si fonde al calor dell' acqua bollente, s' infiamma facilmente ed arde con fiamma lucente, emanando denso fumo e rimanendo poche ceneri. Alla distillazion secca somministra un olio bituminoso particolare, pochissima acqua, de' gas combustibili e vestigia d' ammoniaca. Rimane circa un terzo del suo peso di carbone, dopo la combustione del quale restan ceneri che contengono silice, allumina, ossido ferrico, e talvolta un poco di calce e d' ossido manganico. — Secondo John l' asfalto può esser scomposto con diversi solventi, in tre sostanze distinte. L'acqua non gli toglie nulla. L' alcool anidro col quale si tratta l' asfalto in polvere fina, scioglie 5 per 100 d' una resina gialla, la quale rimane dopo l' evaporazione dell' alcool in massa viscosa, e che si scioglie anche nell' alcool acquoso, e specialmente nell' etere. Questa resina non reagisce a modo degli acidi. La porzion di materia insolubile nell' alcool anidro, cede all' etere 70 per 100 del peso dell' asfalto d' una resina che colorisce l' etere in bruno. Dopo l' evaporazione dell' etere, questa resina rimane, è nera o d' un bruno-nerognolo e si scioglie facilmente negli olii volatili e nell' olio di petrolio. La porzion dell' asfalto insolubile nell' etere, è solubilissima nell' olio di terebintina e nell' olio di petrolio; ma si scioglie alquanto meno nell' olio di lavanda. Questa sostanza è stata inseguito con maggior diligenza studiata da Boussingault che l' ha chiamata *asfaltene*. È nera, splendente, di frattura concoide, vetrosa; s' ammollisce a 300° ed incomincia a fondersi senza scomporsi. Egli vi ha trovato:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	75,5	20	75,365
Idrogeno	9,9	32	9,845
Ossigeno	14,8	3	14,790

Vedremo in proseguo che Boussingault considera l' asfaltene come l' ossido d' un radicale volatile che accompagna l' asfaltene nella pece minerale.

Boussingault ha analizzato un asfalto di Coxitambo nell' America meridionale; che era asfaltene quasi pura ed aveva un peso specifico di 1,68. Contiene 75 di carbonio; 9,5 d' idrogeno; e 15,5 d' ossigeno; ma si distingue dall' asfalto ordinario perchè è difficile a scioglierla negli olii grassi e negli olii volatili. Boussingault attribuisce questa poca solubilità all' assenza degli altri componenti che trovansi combinati coll' asfalto ordinario e diminuiscono la sua densità.

Questi tre principi resinosi si sciolgono insieme, mercè la digestione, negli olii d' anisi, di rosmarino, di terebintina, d' uliva, di canapa, di noce e di lino. Nondimeno gli olii grassi e l' olio di terebintina rimangono indisciolto un leggiero residuo, insolubile in questi olii. L' acido solforico scioglie, sebben difficilmente, una porzione dell' asfalto, e con la digestione, produce una piccola quantità di concino. L' acido nitrico trasforma l' asfalto, con una lunga reazione, prima in un corpo resinoide, amaro, bruno; questo corpo si fonde difficilmente, si scioglie nell' alcool, e si precipita dalla soluzione alcoolica, versandovi dell' acqua. Il suo peso giunge a 37 per 100 di quello dell'asfalto, e quando si continua a sottometterlo all'azione dell' acido nitrico, si trasforma in concino, che contiene, secondo Prous e Chevreul, piccola quantità d' acido nitropicrico. La potassa caustica scioglie notevole quantità di asfalto, ma il carbonato potassico non vi ha azione. L'ammoniaca ed il carbonato ammonico sciolgono 0,94 del peso dell' asfalto; queste soluzioni son brune o nere, secondo il loro grado di concentrazione.

L' asfalto entra nella composizione de' cementi idraulici ed in quella della vernice nera che serve a ricoprire gli oggetti di latta. Ottiensi una simile vernice sciogliendo 12 parti di succino fuso, 2 parti di colofonia, e 2 parti d' asfalto, in 6 parti di vernice ad olio di lino ed in 12 parti d' olio di terebintina.

Mi sembra questo il luogo opportuno per trattar d' un bitume che trovasi ad Aniches, dipartimento del Nord, e che è stato esaminato da Feneulle. Arde con fiamma. L' alcool, l' etere e l' olio di terebintina n' estraggono un corpo analogo al grasso, e che può esser saponificato: il residuo insolubile sembra esser carbonoso, e quando si riduce in cenere, dà molto ossido piombico, allumina, silice, ossido ferrico, ed un poco di sal marino. L' ossido piombico vi si trova visibilmente allo stato di mescolanza.

Bitume di Marindò, presso di Choco, in Colombia. È nero-bruniccio, molle, a frattura terrosa. Il suo sapore è piccante, arde emanando odor di vainiglia e, secondo Mill, contiene una così gran quantità d' acido benzoico, che se ne può estrarre quest' acido con

la sublimazione. Sembra provenire da specie di alberi ricchissimi d'acido benzoico. L'acqua con cui si tratta ne scioglie una piccola quantità ; e molto più ne scioglie l'alcoole.

Il *catrame minerale*, detto anche *malta* e *petrolio* tenace, è un prodotto minerale della consistenza e del colore del catrame ordinario. Raffreddato diventa duro a segno che si può rompere. Ha odor di nafta disaggradevole e galleggia sull'acqua. È infiammabile ed arde, come l'olio di nafta, con fiamma luminosa e fulliginosa, e rimane delle ceneri. La composizione chimica del catrame minerale non è stata determinata. Consiste in una sostanza analoga all'asfalto, che è disciolta nell'olio di nafta, e che si trova anche in uno stato di semi-fluidità; questa sostanza distillata coll'acqua può esser separata dall'olio di nafta.

Boussingault ha analizzata la malta di Bechelbronn, dipartimento del Basso-Reno. In questa località la malta si trova in uno strato di sabbia, dal quale si estrae con la fusione, mercè l'acqua calda. In questa operazione la malta galleggia, ciò che permette di toglierla. Non contiene sostanza volatile a 100°. L'acqua non n'estrae sostanza alcuna, ma l'alcool anidro ne scioglie una piccola porzione della medesima resina gialla che estrae dall'asfalto. Si scioglie facilmente nell'etere. Distillata coll'acqua somministra un olio volatile, mentre che l'asfaltene rimane mescolata coll'acqua. Ma è difficile di toglier con questo mezzo le ultime porzioni di olio volatile all'asfaltene ; queste non se ne svolgono se non mantenendo lungamente la temperatura a 180°. Le diverse specie di catrame minerale son soluzioni di asfeltene e di resina gialla in differenti quantità dell'olio volatile.

Boussingault ha dato il nome di *petrolene* a quest'olio volatile, a cagion della sua analogia col petrolio. È d'un giallo pallido, di odor particolare che distingue la pece minerale e la malta, e che essenzialmente differisce da quello del petrolio; è insipido, ha un peso specifico di 0,891 a 21°, riman liquido a 12° e bolle a 280°. Il peso specifico del suo vapore è di 9,415. Brucia con fiamma bianca e fuligginosa. È poco solubile nell'alcool, ma solubilissimo nell'etere. Boussingault vi ha trovato :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	88,5	10	88,46
Idrogeno.	11,5	16	11,54

La sua composizione su 100 parti è, come si scorge, la stessa di quella degli olii di terebintina, di cedro, di balsamo di coppaibe, di ginepro, ec. ; ma il petrolene contiene un maggior numero di atomi semplici di questi corpi ; perchè il peso specifico del suo vapore è doppio di quello del vapor d'olio di terebintina. Il suo vapore è formato di :

10 volumi vapor di carbonio	= 8,428
16 volumi gas idrogeno	= 1,101
Condensati in 1 volume di vapor di petrolene	= 9,529

Questo numero differisce poco dal risultamento della pesata. Paragonando la composizione di quest'olio con quella dell'asfaltene, si trova che questa risulta di 2 atomi di petrolene e di 3 atomi d'ossigeno, $C_{2^{10}}H_{2^{16}} + 3O$, e che in conseguenza è un ossido di petrolene.

Si trova del catrame minerale in Persia; in Francia a Puy-de-la-Pège, nelle vicinanze di Clermont ed in vari altri luoghi. Si adopera invece del catrame d'origin vegetale, per incatramare le case; le gomene, gli assi, ecc. Entra anche nella composizione di talune vernici, delle quali cuopresi il ferro per preservarlo dalla ruggine, e sembra che si adopera ugualmente per preparare talune specie di cera nera da suggellare.

Trovasi una specie di *pece minerale* intieramente rassomigliante alla pece ordinaria, nelle montagne che si suppongono essere state fuse a temperature avanzate ed essersi quindi consolidate. In queste montagne che constituiscono i così detti terreni primitivi trovasi questo fossile in cavità smaltate da varii cristalli, ordinariamente da quelli di quarzo, su le quali e nelle quali trovansi depositate le goccie di questa pece. Ad una bassa temperatura è dura, tra 20° e 25° è talvolta così molle che cola. Conservata nelle collezioni di minerali a poco a poco s'indurisce e comunica a tutti gli oggetti circostanti l'odor dell'olio di nafta, che per conseguenza è la cagione della sua consistenza molle. Come i minerali cristalizzati nelle cavità su menzionate hanno evidentemente avuto origine dopo la solidificazione del terreno primitivo, e si son depositati da una soluzione acquosa, è certo che questa pece minerale ha penetrato nell'interno di queste cavità simultaneamente con una somigliante soluzione, di maniera che potrebbe benissimo essere il prodotto della distruzione de' corpi organici i più antichi. — In Isvezia trovasi spesso questa pece minerale nelle miniere di ferro, ma sempre in quantità piccolissime.

Pece minerale elastica, *bitume elastico*, *caoutchouc fossile*. È un prodotto minerale rarissimo, che non è stato finora trovato se non in tre luoghi, cioè: 1° in una miniera detta Odin, in Derbyshire, che contiene de' filoni di galena, i quali tagliano un calcare secondario, e ne' quali la pece elastica trovasi posta tra i cristalli di galena, di zinco solforato, di calce fluata, di calce carbonata, e di barite solfata; 2° in una miniera di carbon fossile presso Montrelais in Francia, ove trovasi tra i cristalli di quarzo e di calce carbonata ne' filoni d'un grès che appartiene alla formazione del carbon fossile; 3°. in una miniera di carbon fossile presso South-Bury nel Massachusets. — La pece minerale elastica è bruna o d'un bruno-nerognolo, ed in pezzi sottili traslucida. È come il caoutchouc, elastica e molle, ma talvolta è anche dura come il cuoio ed ha comune con la gommaelastica la proprietà di cancellare i segni della matita di grafite su la carta, ma questa ne riman macchiata. Ordinariamente è più leggiera dell'acqua, cioè d'una densità di 0,905; taluni pezzi di questo corpo cadono a fondo dell'acqua, ma allora contengono sostanze minerali straniere. Si fonde facilmente e nello stesso tempo si altera. A più avanzata temperatura s'accende ed arde con fiamma splendente fuligginosa, rimanendo talvolta fino ad 1/3 del suo peso di cenere, composta principalmente di silice e di ossido ferrico. Se si riscalda in vaso distillatorio il bitume elastico fossile d'In-

ghilterra, somministra un acido ed un olio volatile, d'odore analogo a quello dell'olio di nafta. Quest'olio non è acido, nè alcalino, è poco solubile nell'alcool, facile a sciogliersi nell'etere. Dopo la distillazione di quest'olio e dell'acqua acida, rimane nella storta una massa bruna, viscosa, insolubile nell'acqua e nell'alcool, solubile nell'etere e nella potassa caustica. Se si continua la distillazione, non riman nella storta se non un carbone nero e splendente e distilla un olio pirogenato il cui odore ricorda quello dell'olio di succino. Il bitume elastico di Montrelais somministra con la distillazione un olio giallo, amaro, fetente, più leggiero dell'acqua, insolubile nell'alcool; reagisce a modo degli acidi e si scioglie negli alcali. Nell'olio di terebintina o nell'olio di petrolio, il bitume elastico si gonfia. Secondo Henry figlio, l'etere e l'olio di terebintina bollenti separano dal bitume inglese e dal bitume francese una specie di resina molle, la quale rimane dopo l'evaporazione del dissolvente. È d'un giallo-brunic-cio; priva d'elasticità ed amara; il suo peso giunge quasi alla metà di quello del bitume adoperato. È poco solubile nell'alcool, ma si scioglie molto facilmente nella potassa caustica; è infiammabile ed arde emanando odor di petrolio. La porzione di materia, insolubile nell'etere e nell'olio di terebintina è una massa bigiccia, secca, rassomigliante a carta; arde difficilmente carbonizzandosi; la potassa la scioglie in parte. Se dopo di aver separati questi due principi, si mescolano di nuovo, la massa non riacquista l'elasticità del caoutchouc fossile. — L'acido solforico concentrato non ha azione sopra questo corpo. Facendolo lungamente bollire coll'acido nitrico somministra i prodotti ordinarî, cioè: resina, concino, ed un poco d'acido nitropicrico. Henry figlio, ha analizzato il bitume elastico e l'ha trovato composto di:

	Bit. d'Odin	Bit. di Montrelais
Carbonio	52,250	58,260
Idrogeno	7,496	4,890
Nitrogeno	0,154	0,104
Ossigeno	40,100	36,746

La differenza di composizione la più grande è quella della quantità d'idrogeno; è anche così grande che reca meraviglia come le proprietà di questi corpi non differiscano maggiormente.

Olio di nafta ed olio di petrolio. Si e dato questo nome a taluni olii volatili d'origine minerale. Si presume che questi olii sono anche de' prodotti di corpi organici distrutti, perchè trovansi sempre in istrati di terra di formazione nettuniana, e talvolta sembrano essere un de' prodotti della formazione del carbon fossile. Rinvengonsi in varî luoghi. La più pura specie trovasi in gran quantità in Persia, su la costa nord-est del mar Caspio, a Baku, non lungi da Derbent. La terra in tali luoghi è una marna argillosa impregnata di nafta, vi si cavano delle sorgenti fino a 30 piedi di profondità, nelle quali l'olio di nafta si raccoglie a poco a poco in quantità molto considerevoli, di maniera che è facile di attingerle. In alcuni luoghi, in quelle vicinanze, si svapora in quantità tale dalle aperture che trovansi nella

terra, che si può accendere; ed allora continua a bruciare fino a che non lo si spegne, e molto spesso a quel fuoco gli abitanti fan cuocere i loro alimenti. La specie di petrolio meno pura proviene specialmente dal paese de' Birmani. La città di Rainanghoug è il centro d'un piccolo distretto che contiene più di 500 sorgenti d' olio di petrolio in attività. Il terreno consiste in argilla sabbionosa, che poggia sopra letti alternati di grès e d'argilla indurita, al disotto trovasi uno strato più forte di scisto argilloso, azzurro-pallido, che fa parte della formazione dello strato di carbon fossile; e questo scisto argilloso poggia immediatamente sul carbon fossile, che è impregnato di petrolio. Si scava ad alcuni piedi di profondità in questo strato di scisto argilloso; l'olio di petrolio si riunisce in queste cavità, ed è degno di nota che il petrolio ha talmente scacciata tutta l'umidità da questo terreno, che non si raccoglie affatto acqua in tali serbatoi di petrolio. A Coalbrokdale, in Inghilterra, v'ha un'analoga sorgente di petrolio, che ha l'origin sua da uno strato di carbon fossile. Del resto, questi olii volatili s'incontrano anche in molti altri luoghi, in quantità più o meno grandi, ed ordinariamente vi giungono con le acque di sorgenti o di pozzi, alla superficie de' quali galleggiano, di maniera che si posson raccogliere. Presso le isole del Capo Verde, si son vedute grandi masse di petrolio galleggiare alla superficie del mare. Quasi sempre si trova il petrolio ne' luoghi ne' quali de' vulcani in attività son situati in vicinanza di strati di carbon-fossile. Reichembach distillò coll' acqua un carbon-fossile d'Orlavann, vicino a Brunn, e ne ottenne una nafta dotata delle medesime proprietà della nafta d' Amiano, in Italia. Da 50 chilogrammi di carbon-fossile ottenne 150 grammi di questa nafta. Per conseguenza è molto verosimile che il petrolio è il prodotto della operazione che ha formato il carbon-fossile, e che in quei luoghi il calor sotterraneo de' fuochi vulcanici l' ha scacciato negli strati superiori di terra, dalla quale si estrae. In Europa si raccoglie la maggior parte del petrolio presso Amiano, nel ducato di Parma, ed in una vallata accosto del monte Zibio nelle vicinanze di Modena. Il petrolio il più puro che si raccoglie in Europa viene dal Monte-Ciano non lungi da Piacenza. In tutti questi luoghi l'olio di petrolio esce coll'acqua dal seno della terra. In Isvezia si è raccolta una piccola quantità di petrolio ne' pozzi cavati nella montagna di Osmund in Dalecarlia; ma subito cessò di mostrarsi; ciò che vi era di notabile in questa apparizione di petrolio, è che tutta la contrada consiste in calcare di transizione, il quale è prossimamente separato dal granito e non contiene veruna formazione terziaria. È dunque probabile che quest'olio di petrolio trae l'origin sua da uno strato di scisto argilloso sul qual probabilmente poggia il calcare della montagna d'Osmund.

Considerato sotto l'aspetto chimico l'olio di nafta è un olio volatile sufficientemente puro, e l' olio di petrolio un olio analogo, che è meno puro, perchè contiene in soluzione una certa quantità d' una sostanza non volatile.

L' olio di nafta è senza colore o leggermente gialliccio. Il suo peso specifico è di 0,753 e quando si distilla coll'acqua rimane un leggiero residuo. L'olio di petrolio è d'un giallo brunieccio; la sua den-

sità è di 0,836 a 0,878, non è tanto fluido quanto l' olin di nafta, ed allorchè si distilla coll' acqua rimane gran quantità d' una sostanza bruniccia, molle e viscosa. Così questi due olii contengono i medesimi principi, ma in proporzioni diverse. Quando si distillano senza acqua, non passa se non una porzione dell' olio volatile, assolutamente come quando si distillano i balsami naturali, e la materia che rimane nella storta è alterata ed abbrunata dall' azione del calore, e somministra de' prodotti pirogenati. La sostanza che rimane coll'acqua, quando si distilla l' olio di petrolio con questo liquido, è viscosa e bruna; ritiene ostinatamente una certa quantità d' olio volatile. Si credeva che questa sostanza, che finora non è stata attentamente esaminata, fosse il prodotto della resinificazione dell' olio volatile. Ma questa supposizione sembra inesatta, ed è più probabile che questa sostanza consiste in una materia analoga all'asfalto, sciolta nell' olio. Poche esperienze si son fatte per conoscere la natura dell' olio di nafta e dell' olio di petrolio, proveniente da differenti località; di maniera che non può dirsi con certezza se questi olii sono identici.

Unverdorben ha tentato d'estrarre dall'olio di petrolio di commercio i principi immediati che contiene. Egli lo distillò coll'acqua, esperienza durante la quale passò prima 1/6 dell' olio con pochissima acqua: l' olio distillato era senza colore e bolliva a 95°. Continuando la distillazione, passò un altro olio il cui peso giungeva quasi alla metà di quello dell' olio di petrolio adoperato, e questo prodotto era analogo al precedente, ma non bolliva che a 112°, 5. Rimase allora nella storta un liquido che non somministrò più quasi nulla, tranne dei vapori acquosi, e che fu distillato solo ad una temperatura alla quale non entrava ancora in ebollizione; somministrò un olio giallo, di leggiero odore, il cui punto di ebollizione era a 313°. Il residuo disseccato nella storta cedette all' alcool un poco di sevo di montagna, che poteva ottenersi cristallizzato. La porzione del residuo insolubile nell' alcool, trattata coll' etere, abbandonò una resina bituminosa, insolubile nella potassa, ed un corpo che si depositò in forma polverosa dalla soluzione eterea, e dippiù un sale calcico il cui acido sembrava di essere analogo agli acidi grassi.

Il più compiuto lavoro su gli olii di petrolio e di nafta è quello che Saussure ha fatto su l' olio di petrolio di Amiano. Quest' olio nel momento in cui è stato attinto, è d' una densità di 0,836. De Saussure lo distillò a varie riprese senza acqua, e ciascuna volta raccolse soltanto le prime porzioni del liquido. Ottenne così un olio volatile, la cui densità era di 0,758 a 19°. Era limpido, senza colore, e fluido come l' alcool. Debole ne era l' odore, ed era privo di sapore; bolliva ad 85°, 5 ed a questa temperatura non si alterava. Il suo vapore mescolato coll' aria atmosferica al calor dell' ambiente, dilata l' aria a 22°, 5 da 100 a 106,67, la sua densità sta a quella dell'aria come 2,833: 1000. Quest' olio è infiammabilissimo ed arde con fiamma splendente depositando molta fuliggine. L' aria e la luce non vi hanno azione, e dopo tre anni, de Saussure lo trovò nel medesimo stato. L' opinione di coloro che pretendono che la sostanza viscosa di questi olii è il risultamento dell' azione dell' aria, trovasi rigettata da questa osservazione di de Saussure. Questo chimico trovò che quest' olio dopo

di essere stato chiuso per sei anni con una quantità conosciuta di gas ossigeno, non ne aveva assorbito che 9,4 del suo volume.

La mescolanza che ottiensi quando si fa volatilizzare all'aria l'olio di nafta purificato, brucia come il gas oliofacente; ma non fa esplosione, anche quando vi si fa passare la scintilla elettrica. Allorchè vi s'introduce simultaneamente un poco di gas idrogeno, od una maggior quantità d'ossigeno, la mescolanza può essere infiammata con la scintilla elettrica, e la detonazione è tanto violenta che i più forti eudiometri si rompono. Se si fan passare i vapori di nafta a traverso d'una canna di porcellana riscaldata al rosso, ottiensi un carbone dotato di lucentezza metallica, il quale rimane nella canna, ed un olio pirogenato, mescolato con carbone e con una sostanza solida, volatile. Quest'ultima si volatilizza a 35° e si sublima in tavole romboidali, trasparenti, analoghe ai cristalli somministrati dall'alcool e dall'etere, sottoposti al medesimo sperimento. Finalmente i vapori di nafta producono anche del gas carburo tetraidrico, ma senza vestigio d'acido carbonico o di acqua. L'olio di nafta è insolubile nell'acqua, alla quale nondimeno comunica l'odore che lo distingue. Può unirsi in tutte le proporzioni coll'alcool anidro. L'alcool di 0,82 di densità ne scioglie, a 12°, un quinto, e l'alcool di 0,833, a 21°, soltanto 0,14 del suo peso. Può unirsi in tutte le porporzioni coll'etere, con gli olii volatili e con gli olii grassi. Mercè l'ebollizione l'olio di nafta scioglie circa $\frac{1}{12}$ del suo peso di solfo e, durante il raffreddamento, questo cristallizza in belli aghi splendenti, che quando si tolgono cadono in pezzi e perdono la lucentezza loro. L'olio di nafta bollente scioglie circa $\frac{1}{16}$ del suo peso di fosforo; col raffreddamento una porzione del fosforo si deposita in goccie od in forma polverosa; ma dopo alcuni giorni formansi nella soluzione de' cristalli prismatici di fosforo. Quest'olio scioglie 1/8 del suo peso di iodo. Allorchè vi si fa passare una corrente di cloro, si scompone e produce dell'acido idroclorico che si svolge in parte allo stato gassoso, ed in parte rimane nel liquore, che per tal motivo diventa fumante. Se si toglie l'acido idroclorico coll'acqua, ottiensi un olio che esternamente rassomiglia all'olio di nafta, ma che ne differisce in quanto che la sua densità è di 0,884 e perchè è un poco meno combustibile, più solubile nell'alcool anidro; e più alterabile all'azione degli acidi dell'olio di nafta puro. A freddo l'acido solforico concentrato non ha azione su quest'ultimo, e debolmente l'attacca a caldo. L'acido nitrico senza colore, fumante, non ne è colorito in giallo se non a caldo, ma del resto, non sembra che alteri l'olio di nafta. Con questo mezzo è facile di scoprire la presenza dell'olio di terebintina nell'olio di nafta, giacchè quando questo contiene una porzione del primo, in pochi minuti colorisce l'acido nitrico in bruno. L'olio di nafta assorbe due volte e mezzo il suo volume di gas idroclorico senza esserne alterato. Gli alcali caustici non vi si combinano ed esso assorbe due volte e mezzo il suo volume di gas ammoniaco senza soffrire il più leggiero cambiamento. Niuno ignora che l'olio di nafta serve a conservare il potassio, perchè non contiene affatto ossigeno; il metallo alcalino non

vi si altera quando il vaso è convenientemente otturato, ma quando l'aria può penetrare nell'interno del vaso l'olio di nafta, analogamente a qualunque altro liquido, ne assorbe una certa quantità ed allora il potassio si ossida a scapito dell'aria e si ricopre d'una fitta crosta giallo-bruniccia, insolubile nell'olio di nafta, la quale consiste in una combinazione della potassa coll'olio di nafta, forse ossidato sotto l'influenza dell'alcali.

L'olio di nafta non discioglie punto lo zucchero, la gomma e l'amido; ma varie resine vi si sciolgono, per esempio una delle resine della colofonia. Coll'aiuto del calore scioglie appena $\frac{1}{100}$ del suo peso di gomma lacca e di coppale, ma il succino vi è insolubile. La cera vi si stempera e vi si scioglie in piccolissima quantità a freddo, ma in tutte le proporzioni a caldo. La gomma elastica vi si gonfia, ma l'olio di nafta ne scioglie appena $\frac{1}{1000}$ del suo peso ed un poco dippiù al calore dell'ebollizione. Su quest'obbietto si riscontri l'articolo gomm'elastica.

La composizione dell'olio di nafta è stata esaminata da varii chimici. Th. de Saussure trovò nella nafta più volatile, d'un peso specifico di 0,753: carbonio 84,65, ed idrogeno 13,31 (perdita = 2, 04). Una nafta meno volatile, d'un peso specifico di 0,836 gli diede 88,02 di carbonio ed 11,98 idrogeno = C^3H^5. Dumas trovò 86, 40 di carbonio e 12,7 d'idrogeno e ne dedusse la stessa formola di Saussure. Egli determinò con una esperienza diretta il peso specifico del suo vapore, ed ottenne il medesimo risultamento di Saussure. Blanchet e Sell trovarono nell'olio più volatile, che bolle a 94° e che ha un peso specifico di 0,794 a 15°, carbonio 85,4, idrogeno 14,25 (perdita = 0,27) = CH^2, e nell'olio volatile, il cui peso specifico è di 0,849 ed il punto di ebollizione a 215°, carbonio 87,7 ed idrogeno 13,0 (eccesso = 0,7). Hess si è occupato in ultimo luogo delle analisi di queste specie di nafta inugualmente volatili. Risulta dal suo lavoro che son tutte composte di 85,96 di carbonio e 14,04 d'idrogeno, o di due volte tanto di atomi d'idrogeno che di carbonio. Il risultamento non s'accorda col peso specifico del vapor di nafta trovato da Saussure e Dumas, mentre che la formola di composizione data da questi ultimi chimici s'accorda con questo peso specifico. E per fermo:

3 volumi di vapor di carbonio	= 2,5284
5 volumi di gas idrogeno	= 03,440
Condensati in 1 volume di vapor di nafta	= 2,8724

numero che supera di 0,039 il risultamento trovato coll'esperienza. Per conseguenza rimangono ancora dubbii su la quistione di quale di queste composizioni è la vera. È certo che, in questa determinazione, il peso specifico del vapore rimarrà la migliore contropruova. Se il risultamento di Hess è esatto, il vapore dee pesare 2,9412.

Nel cantone di Neufchatel, trovasi, presso Travers, del carbonato di calce penetrato di bitume, e questo può separarsene con la distil-

lazione. In tal modo si ottiene un liquido denso, viscoso e di odore disaggradevolissimo. Se si sottomette questa massa ad una seconda distillazione, distilla un olio di nafta di odore disaggradevole, e rimane una specie di pece minerale, che nella Svizzera si adopera per ingrassar le vetture. Th. de Saussure purificò quest' olio di nafta, e trovò che dopo averlo privato della sostanza che gli comunicava quell' odor fetido, era identico all' olio di nafta precedentemente descritto. Egli lo trattò prima con 1/10 del suo peso di acido solforico, col quale lo fece stare a contatto per varie settimane, tutt' i giorni agitandolo; se ne separò una massa picea d' odor disaggradevole. L' agitò quindi con una soluzione d' una parte d' idrato potassico in 20 parti di acqua, e finalmente agitò l' olio alternativamente coll' aria e coll' acqua, fino a che quest' ultima cessò di diventar latticinosa. Ottenne in tal modo l' olio di nafta in istato di purezza. — Del resto de Saussure ha trovato che l' olio di nafta che si ottiene con la distillazione del petrolio di Gabiano e di quello proveniente dai ripartimentdell' Ain, in Francia, è identico a quello di nafta rettificato d' Amiano.

Kobell ha analizzato il petrolio che si ha dalle vicinanze di Tegrusee in Baviera. Questo petrolio ha un colore bruno carico volgente al verde. A 20° è quasi denso. Il peso specifico è di 0,835 a 20°. Ha odor forte e penetrante, ma debole sapore. Kobell l' ha distillato in varie porzioni fino a non restar altro che carbone. La prima porzione, rettificata col metodo indicato da de Saussure, coll' acido solforico e coll' alcali, ha somministrato un olio fluido, senza colore, d' una densità di 0,778 a 20°, che bolliva tra 75° e 79°. La seconda porzione del prodotto distillato s' è rappresa a — 6° in massa cristallina, dalla quale si è separato l' olio con la pressione. Questa parte cristallizzata che aveva la più grande analogia col sevo di montagna, è stata riconosciuta per un prodotto della distillazione secca cristallizzabile, analogo al sevo, e che in appresso studieremo col nome di *paraffina*. Fuchs aveva già trovato questa sostanza cristallizzata, prima di Kobell, senza peraltro precisarne la natura. L' olio espresso era giallognolo, aveva odor di rancido come il vecchio butirro, ed un peso specifico di 0,812 a 20°, era solubile nell' alcool bollente, dal quale col raffreddamento si precipitava, e trasformavasi in acido apocrenico trattato con mescolanza d' acido solforico e d' acido nitrico. La terza frazione era gialla, si solidificava a 13°, ed era formata d' una soluzion quasi saturata di paraffina in un olio volatile.

Gregory ha ottenuto all' incirca i medesimi risultamenti col petrolio di Rangoon. Questo è analogo al butirro, bruniccio volgente al verde, non diventa liquido perfettamente che a 46°, ha un peso specifico di 0,826 ed un odore non disaggradevole, rassomigliante a quello d'una mescolanza di fiori e di fumo. Contiene ugualmente della paraffina. L' olio volatile, purificato col metodo di de Saussure, è rettificato a varie riprese, è senza colore e fluido, d' una densità di 0,744 e bolle ad 82° La presenza della paraffina, che è riconosciuta per un prodotto distillatorio della scomposizione di sostanze vegetali a temperatura avanzata, sembra convenir benissimo coll' idea che il petrolio potrebbe risultare dalla scomposizione di strati di carbon-fossile pel

calor sotterraneo, ed esser stato nelle terre poste superiormente a questi strati.

I chimici adoperano gli olii di nafta e di petrolio per conservare il potassio ed altri metalli ossidabilissimi; in farmacia servono come medicamenti, ma più frequentemente si usano per l'illuminazione, nel caso che il loro fumo non può incommodare.

Scisto alluminoso, *Ampelite*. La sostanza carbonosa combustibile che penetra gli scisti alluminosi, appartien fuori dubbio alla classe dei residui d'una organizzazione distrutta. Talvolta questi scisti contengono una così gran quantità di sostanze combustibili e suscettive d'esser volatilizzate con la distillazione, che bruciano con fiamma. La sostanza carbonosa vi si trova intieramente mescolata col granito e con la pirite in polvere, che imbevuta della sostanza carbonosa s'è indurita e convertita in massa solida scistosa. Le parti combustibili degli scisti alluminosi sono senza alcun dubbio de' residui della prima, cioè la più antica organizzazione della terra. Trovansi molto spesso nella superficie superiore o anteriore degli strati, di rado nel loro interno, delle impronte di crostacei e di molluschi, le cui conchiglie, composte di carbonato di calce, si son conservate. Ignoro se la materia combustibile negli scisti alluminosi sia stata analizzata con precisione, merita intanto per varii rispetti un esame particolare.

I cristalli di carbonato calcico, che spessissimo riempiono grandi spazî, la maggior parte sferici, in mezzo agli strati di scisto alluminoso, contengono talvolta un olio volatilissimo, molto analogo all'olio di nafta, sebben non è a questo identico. Allorchè si stropiccia, o che si riducono in polvere tali cristalli, la presenza di quest'olio diventa sensibile all'odorato, sembra esser prodotto dai corpi che han dato origine alla parte combustibile degli scisti, assolutamente come l'olio di petrolio sembra essere stato prodotto dalla massa che ha dato origine al carbon-fossile. Questo carbonato calcico ha ricevuto il nome di *calce carbonata fetida*.

Sostanza particolare nelle acque minerali. Si è osservato che varie acque minerali de' terreni vulcanici, in Francia e nell'alta Italia, contengono una sostanza nitrogenata, composta come i corpi organici. Diversi chimici l'hanno esaminata: riferirò i risultamenti de' loro lavori. 1°. Secondo Vauquelin la sostanza che rinviensi nell'acqua alcalina di Vichy, in Francia, sembra esservi tenuta in soluzione da un alcali. L'acqua non ne riman colorita, ma quando si lascia a contatto dell'aria, questa sostanza si raccoglie alla superficie, in forma di materia verde mucillaginosa. Vauquelin esaminò una porzione di questa materia, che gli era stata inviata da Vichy in un vaso di vetro. Era un liquido che sembrava verde veduto per trasparenza, e rosso veduto per riflessione; una porzione della massa se n'era depositata. — *La porzione disciolta* coloriva prima in verde, poi in azzurra una carta che vi s'immergeva. La potassa distruggeva questo colore, gli acidi lo ripristinavano. Gli acidi precipitano la soluzione in fiocchi d'un azzurro-verdiccio, che si sciolgono, in color rosso porpora, ne' carbonati alcalini; l'acido nitrico, versato nella soluzione alcalina, vi produce un precipitato di bel colore azzurro. L'acido nitrico concentrato ed il cloro distruggono totalmente il colore. La soluzione è coagulata dal-

l' alcool, dall' infuso di galle e dà una temperatura di 81°. Il coagulo è verde e s' ingiallisce quando si fa bollire. Vauquelin trovò nel liquore separato dal coagulo, dell' acetato sodico e dell' acetato calcico; egli crede che l' acido di questi sali è il prodotto della scomposizione d' una parte di questo corpo organico, e ch' è stato neutralizzato dai carbonati sodico e calcico dell' acqua; infatto l' acqua stessa allo stato fresco, non contien punto acetato; e Vauquelin ha trovato che quando si svapora a mite calore, una porzione della soluzione non coagulata, formasi alla superficie del liquore una pellicola, analoga a quella che si produce coll' evaporazione delle soluzioni di caseo, e la massa diventa più carica, ed infin dà segni di acidità che provengono dalla presenza dell' acido. — Il liquore coagulato dall' azion del calore, ritiene in soluzione una porzione di materia coagulabile la quale, dopo l' evaporazione a consistenza sciroppposa, può separarsi coll' alcool. Essa comunica a questo liquido un color giallo sudicio; la soluzione acquosa è precipitata dalla soluzione di noce di galla. — *La porzione non disciolta* di questa materia organica è bruna, viscosa ed attaccaticcia; col disseccamento diventa polverosa e d' un giallo-verdognolo. Sottoposta alla distillazione somministra del carbonato ammonico cristallizzato, piccola quantità d' olio pirogenato, poca acqua e de' gas. Il carbone rimanente era splendente e polveroso e dopo la combustione rimase 65 per 100 della massa di ceneri, composte di 3/4 di carbonato calcico e d' 1/4 d' ossido ferrico. Il peso del carbone era di 18,5 e quello de' corpi volatili di 16 per 100. Questo corpo era perfettamente solubile ne' carbonati e negl' idrati alcalini, che ne son coloriti in giallo e che rimangono, senza scioglierla, una sostanza granosa d' un giallo chiaro. Vauquelin non ha spinto più oltre le sue indagini. Egli paragona la sostanza verde disciolta all' albumina animale, con la quale, secondo lui, ha la più grande analogia.

2°. Secondo le ricerche d' Anglada, si trova in tutte le sorgenti di acque solfuree de' Pirenei, un corpo analogo a quello testè descritto, ed al quale Anglada ha dato il nome di *glairina*. È ordinariamente senza colore; alcune sorgenti poi, in ispezialtà le più calde, ne contengono di color rosa ed anche d' un rosso di sangue. Il suo sapore è scipito; è mucillaginoso allo stato umido, secco è semi-traslucido e d' apparenza cornea. Alla distillazione secca, oltre gli ordinari prodotti, somministra del carbonato ammonico e del gas solfido idrico. Non si fonde; il suo inceneramento è difficile. Nell' acqua ritorna ad essere mucillaginoso. Questo liquido ne scioglie una piccola quantità a freddo ed una maggiore a caldo. Ma la dissoluzione non è mucillaginosa e non si coagula col raffreddamento. L' alcool e l' etere non lo sciolgono; l' acido nitrico lo distrugge; l' acido acetico, i carbonati e gl' idrati alcalini lo sciolgono in maggior quantità dell' acqua pura. La soluzione acquosa è precipitata lentamente dai cloruri mercurico, e stagnoso; l' acetato piombico vi produce un precipitato bianco sudicio. Il nitrato argentico e l' infuso di noci di galla producono precipitati bruni. La soluzione di questo corpo non si putrefà. Dietro un calcolo di Monheim le acque solfuree di Aix-la-Chapelle e di Burlsched somministrerebbono giornalmente 100 libbre di questa sostanza. Questo corpo può benissimo esser quello che rende

quelle sorgenti solfuree; giacchè Vogel ha trovato che taluni corpi organici, sciolti nell' acqua che contiene simultaneamente de' solfati, scompongono in vaso chiuso l' acido solforico e producono gas solfido idrico, mentre che la base si combina in parte con questo ed in parte coll' acido acetico che si forma.

Più recenti indagini di Turpin e di Ney van Esenbeck il giovine, rendon probabilissimo che tali materie trovate nelle acque di sorgenti sieno de' prodotti d' oscillatorie, di tremelle o d' infusorî. Ma quale che sia l' origine di queste materie debbon richiamare l' attenzione de' chimici, e sotto di questo risguardo appartengono a questa divisione della scienza.

Pietrificazioni. Con questo nome s' intendono gli avanzi di piante o d' animali che trovansi ne' primi strati della terra e ne' quali i componenti organici sono stati surrogati da materie inorganiche, senza che la forma, e talvolta il colore delle piante o degli animali sien mutati. Una parte delle pietrificazioni non è formata che di avanzi indistruttibili, per esempio di scaglie di molluschi. Un' altra parte risulta dall' impronta di corpi organici fatta nella massa della terra che ha preso della durezza e la forma di questi corpi, a somiglianza della sabbia da forme. Le piante e gli animali rinchiusi nella terra han quindi sofferto insensibilmente e con molta lentezza una putrefazione differentissima da quella che si effettua alla superficie della terra sotto l' influenza della luce, del calore, dell' aria e dell' acqua, ed han rimasto una massa dura, nera e carbonosa con conservazione della forma loro. Talvolta anche le piante o gli animali han lasciato l' impronta loro, si son semplicemente disseccati senza molta alterazione, ma ciò è raro. Alla classe delle carbonizzazioni appartengono le pietrificazioni di serpetina, di semenze e di frutta dure che trovansi nelle cave di carbon fossile. Una parte molto considerevole de' componenti solubili del corpo organico è stata assorbita dalla massa della terra che lo circondava, e vi ha sofferto la medesima alterazione, di maniera che questa terra si trova penetrata da una massa carbonosa. Ma un' altra parte è stata ancora trasformata in un corpo perfettamente inorganico, che è ordinariamente la silice, di rado il carbonato calcico; e in queste pietrificazioni, gli oggetti han esattamente conservata la loro forma, e la struttura interna trovasi disegnata in modo distinto. Si trovano de' tronchi d' alberi intieri convertiti in quarzo, agata, calcedonia, ne' quali il pulimento rende così chiara la struttura del legno, che vi si può con ogni certezza studiare la tessitura de' legni delle età primitive. Questa circostanza dipende da che ciascuno organo diverso delle piante ha comunicato un diverso colore alla silice.

Goeppert ha imitato queste pietrificazioni, e mostrato che si può trasformare artificialmente un vegetale in un ossido metallico, in un metallo, in silice, facendolo penetrare dalla soluzione d' un sale metallico o d' acido idrofluosilicico, facendolo disseccare distruggendovi le parti combustibili, non che i componenti volatili del sale con regolato calore. Con questo mezzo le piante impregnate d' una sufficiente quantità di solfato ferroso rimangono dell' ossido ferrico presentante con ammirabile precisione non solo la forma esterna, ma anche la struttura interna delle piante. Co' sali di argento e di oro si hanno

questi metalli ripristinati, e la pianta bagnata di soluzione di silice, rimane uno scheletro di calcedonia. È probabile che, nelle pietrificazioni siliciche, la sostanza organica non è stata scacciata con la calcinazione, ma con una lenta putrefazione, inseguito della quale son rimasti i componenti che constituiscono le ceneri, le quantità relative delle quali differiscono molto nelle diverse parti del tessuto. Talune di queste parti non contengono ferro; altre ne contengono più o meno, da che dipendono le differenze di colore, mercè delle quali si fa distintamente riconoscere l'interna struttura del corpo distrutto. Non è agevole di spiegare il modo come la silice ha potuto giungere allo stato liquido; non si è di certo presentata sotto la forma d'acido idrofluosilicico, ma probabilmente sotto quella di soluzion concentratissima di silice nell'acqua. Di vero l'acqua non iscioglie, o quasi nulla la silice nelle circostanze ordinarie, ma quando la silice è allo stato nascente, per esempio, allorchè il solfuro silicico si scompone mercè dell'acqua, si scioglie una quantità di silice tanto grande che il liquore infin si rapprende in gelatina. È probabile che questo mezzo non è il solo di cui la natura dispone per produrre suluzioni concentrate di silice nell'acqua. Risulta inoltre dalle sperienze di Goeppert che le piante o le parti delle piante che contengono sali di potassa, non possono pietrificarsi senza perdere la loro forma esteriore e la loro struttura interna, poichè la azione della potassa sul corpo che produce la pietrificazione s'oppone al fare più o meno conservare la forma. Da questa circostanza Goeppert deduce la spiegazione perchè le piante dicotiledoni, che contengon sempre di molti sali potassici, si trovano così di rado trasformate in silice.

III. *Prodotti della distruzione delle materie vegetali per mezzo del calore.*

Riscaldando ad un dato segno le materie organiche, i loro elementi combinansi in altre proporzioni, le quali variano in ragion della temperatura. Se tali corpi riscaldansi esenti dal contatto dell'aria, molti corpi volatili si formano, che distillano e rimangono del carbone; se per l'opposto si opera all'aria libera, questi corpi volatili s'accendono e bruciano, e rimane un carbone che brucia del pari in favorevoli circostanze, rimanendo le sostanze inorganiche non volatili che conteneva il corpo organico, e che formano le così dette ceneri. Rispetto ai prodotti che risultano dall'azione stessa d'un'avanzata temperatura, questa distruzione può dividersi in tre classi, che comprendono l'*arrostimento*, la *distillazione secca* e la *combustione*.

A. *Arrostimento.*

Allorchè si espone un corpo organico, principalmente col contatto dell'aria, ad una temperatura abbastanza avanzata da potersi volatilizzare l'acqua che vi si contiene, e che i suoi principi immediati incominciano ad essere alterati dal calore, ed a diventare d'un bruno più o meno carico, dicesi che questo corpo è stato arrostito. La natura del cambiamento che soffre il corpo organico in questa circostanza non ha

mai in modo particolare richiamata l' attenzione de' chimici, malgrado sia estesissimo l'uso de' prodotti che ne risultano. Tutto quel che se ne conosce è che i corpi contenuti in una parte vegetale arrostita s' ambrunano senza perder totalmente la proprietà e la solubilità loro, che acquistano un sapore empireumatico, e che tra i principi che costituiscono questa parte vegetale ve ne son di quelli che diventano più solubili. A norma dell' uso cui vuolsi destinare il prodotto che si ha in mira di ottenere, si fa più o men lungo tempo operare il calore. I prodotti dell' arrostimento, il cui uso è generale, sono i seguenti:

a) *Malto di Porter*: è una specie d' orzo germogliato, disseccato ad un calor elevato a segno da prendere un sapor di bruciato, senza diventar bruno nella sua spezzatura.

b) L' *amido arrostito* è l' amido trasformato in gomma coll' arrostimento.

c) Lo *zucchero* è trasformato coll' arrostimento in massa bruna, fusa, solubile nell' acqua, che serve a dare un color giallo all' aceto allo spirito di vino e ad altre sostanze.

d) I *semi di caffè* sono trasformati dall' arrostimento in caffè abbrustolato che è già stato descritto a p. 286 di questo volume.

e) La *segale*, l' *orzo*, i *piselli*, le *barbabietole disseccate*, la *cicoria*, la *semenza dell' astragalus beticus*, l' *iris pseudoachorus* ed altre sostanze, trattate come il caffè abbrustolato somministrano soluzioni brune analoghe al decotto del caffè che servono a sostituire quest' ultimo.

B. *Distillazione secca.*

Si dà il nome di distillazione secca al genere di scomposizione che avviene, allorchè in ordigno distillatorio, ove non può penetrar l' aria, si sottomettono ad una temperatura gradatamente avanzata, delle materie che non possono volatilizzarsi senza alterazione. Questa scomposizione può effettuirsi senza o con aggiunta di altri reagenti, per esempio, alcali, terre alcaline, de' corpi che, come gli ossidi metallici, cedono l'ossigeno, o de' corpi che, come le solfobasi, abbandonano lo zolfo; e si comprende che tali aggiunte debbono far variare i prodotti in diverse maniere.

La distillazione secca senza aggiunta di corpi stranieri non è se non una scomposizione operata dall' azion catalitica del calore. Quest' azione consiste nella trasformazione del corpo riscaldato in una o varie sostanze volatili ed in una o più sostanze non volatili.

Allorchè si riscalda un corpo organico anidro, fino a che incomincia ad abbandonare delle materie volatili, e che si mantien quindi a questa temperatura per tutto quel tempo che si sviluppano ancora delle parti volatili, il residuo riducesi alla fine in un corpo non volatile che non si altera a tale temperatura. Dietro ciò deesi esaminare: 1° la natura del corpo volatile, e 2° la natura del corpo non volatile.

Ciò posto, se si riscalda di nuovo questo residuo fino a che ricomincia a svolgere de' prodotti volatili per esempio, il residuo essendo fuso, se si avanza la sua temperatura fino a che presenta un nuovo punto di ebollizione, e che si mantien poi a questa temperatura,

finchè sviluppa ancora delle parti volatili, si otterrano altri prodotti volatili ed un altro residuo non volatile.

Supponghiamo che esponendo a sua volta questo residuo ad una temperatura più avanzata, si giunga di nuovo a farlo bollire e che si mantenga a questa temperatura, si produrranno gli stessi fenomeni; cioè si otterranno novelle materie volatili, ed un nuovo prodotto non volatile. Può comprendersi che diversi punti di ebollizione a 4 o 5 temperatnre differenti, producono di questa maniera delle novelle separazioni, a segno che da ultimo non riman che carbone.

Se, proponendosi di sottoporre a disamina, i prodotti volatili, si mescolassero per poi isolarli, è chiaro che l' esame renderebbesi molto più difficile, od anche del tutto impossibile la separazione. Ciò precisamente avviene nelle nostre ordinarie sperienze sulla distillazione secca, che eseguiamo sottomettendo la massa ad una temperatura avanzata in modo costante fino a che in ultimo non rimane che carbone. L' elevazion progressiva della temperatura fa formar simultaneamente prodotti di tutte le epoche; quelli dell' ultima epoca al fondo e sulle parieti del vaso, quelli della prima continuatamente in mezzo della massa e quelli delle altre epoche nell' intervallo tra il centro e la superficie. Questo rende i prodotti della distillazione così svariati e così difficili a separare, e perciò la loro determinazione individuale appartiene realmente ai più difficili problemi della Chimica.

La maggior parte de' prodotti della distillazione secca finora studiati, son quelli della carbonizzazione del legno in vaso chiuso. Ma quel che ne intrica la determinazione è che il legno contiene un gran numero di materie vegetali straniere, ciascuna delle quali somministra alla distillazione de' particolari prodotti, di maniera che il tutto dà una moltiplicità di prodotti la cui separazione è assolutamente impossibile.

Se si volessero studiare esattamente questi fenomeni farebbe mestieri incominciare col separare le diverse materie prima della distillazione, ed esaminare i prodotti che risultano dalla distillazione di ciascuna di esse a temperature diverse; poi sottometter la massa o la mescolanza di tutte queste materie al medesimo trattamento, d' onde possono risultarne de' prodotti che forse veruna avrebbe somministrato, presa isolatamente.

Ma non son soltanto le diverse temperature che fan variare i prodotti della distillazione secca de' corpi organici, la natura di tali prodotti è similmente modificata dall' aggiunta di corpi inorganici. Bisogna per conseguenza studiar similmente le azioni catalitiche del calore, sotto l' influenza de' reagenti.

1) Gli alcali e le terre alcaline che fissano e ritengono l' acido carbonico, determinano la formazione di quest' acido nel caso in cui, senza la presenza loro il carbone avrebbe formato altre combinazioni. La distillazione darà in conseguenza de' prodotti diversi da quelli che sarebbonsi ottenuti con le materie organiche sole, e questi prodotti saranno in parte privi d' ossigeno, in parte meno ossigenati di quando sarebbesi operato senza aggiunta di basi forti.

2) Gli ossidi metallici che abbandonano facilmente il loro ossigeno determinano la formazione di altre combinazioni, il metallo si unisce al carbonio e l' ossigeno serve a formar de' prodotti più ossigenati.

3) Taluni metalli in un grande stato di divisione, principalmente quelli che ad una certa temperatura si ossidano a scapito della massa, ed in un' altra temperatura son da questa ripristinati, per esempio il ferro.

4) Delle solfobasi, per esempio i solfuri di bario, di potassio, di piombo, di ferro, a differenti gradi di solforazione: i loro metalli abbandonano questo solfo per assorbir dell' ossigeno, e formansi de' solfuri di radicali composti.

In una parola l'aggiunta di qualunque altro corpo alterabile nella distillazione secca, dà luogo alla produzione di altre combinazioni.

Ora se si considera la gran quantità di materie differenti del regno vegetabile, ciascuna delle quali distillata isolatamente dee somministrar de' prodotti diversi, a norma della sua composizione; se si considera inoltre che questi prodotti debbon variare allorchè, prima della distillazione, le materie son mescolate con altre sostanze organiche od inorganiche, potrà aversi idea d'un gran numero di novelle combinazioni che dalla distillazione secca risulteranno. Sarebbe possibile che fosse così ricca in combinazioni particolari, come tutta la natura vivente medesima. Ma per ordinare ed arricchire le nostre conoscenze in questo genere, è necessario di distillare un gran numero di ossidi ternarî e di ossidi quaternarî a temperature fisse e convenienti, fino a che non si svolgon più materie volatili a queste temperature, di esaminare e di analizzare non solo i prodotti della distillazione, ma anche i residui, e di continuar poi la distillazione del residuo nel modo superiormente indicato; dopo di che fa mestieri studiare la maniera con cui i medesimi corpi si comportano, nella distillazione secca, co' vari reagenti, presi in quantità relativamente variate. Per fermo questa indagine è troppo estesa da potervi bastare la vita d'un uomo; ma per quanto lento sembri questo procedere, condurrebbe più rapidamente allo scopo, di quello finora seguito e nel quale, invece di studiare con ordine i fenomeni ed i prodotti della distillazione secca, l'unico impegno è di scoprire de' corpi nuovi, nelle mescolanze prodotte dalla distillazione del legno, del carbon fossile, degli olii, de' grassi, ecc. Quantunque questa indagine non possa di per sè stessa disapprovarsi, stimo dovèr notare che la maniera con cui è diretta non può giammai condurre ad una conoscenza scientifica della distillazione secca, per quanto notabili sieno i corpi che il caso può talvolta con questo mezzo fare scoprire.

Nella distillazione di corpi puri, per esempio, di acidi vegetali acquosi, spesso avviene che formansi prodotti che indicano che simultaneamente avvengono due specie di scomposizioni, sebben non domini che una sola temperatura in tutte le parti della massa. Ciò si scorge, per esempio, allorchè l'acido che si scompone, svolge un altro acido diverso soltanto per l'assenza di 1 o 2 atomi di acqua, che si trova tra i prodotti della distillazione coll' acido novellamente formatosi, mentre che formansi inoltre e simultaneamente altri prodotti che dinotano una scomposizione intieramente diversa. Due circostanze possono influire su la produzione di questo fenomeno: 1) Allorchè si distilla un acido acquoso, l'ossigeno e l'idro-

geno dell' acqua agiscono sopra una certa porzione dell' acido, mentre che un' altra porzione, privata dell' acqua sua, dà altri prodotti, i quali spesso sono un acido nuovo formato da una sottrazione d' ossigeno e d' idrogeno convertiti in acqua, la quale rimane unita al novello acido in istato di acqua di combinazione. In tal modo l' acido citrico acquoso, per esempio, dà simultaneamente un acido acquoso volatile, cioè l' acido pirocitrico, che ha la medesima composizione dell' acido citrico anidro, una sostanza bruna non volatile, amara, estrattiforme e deliquescente, e talune materie che si svolgono allo stato di gas. L' acido tartrico perde 1/3 della sua acqua senza provare altra scomposizione, e si trasforma in un acido metamorfico, che contiene i componenti di 3 atomi d' acido tartrico e di 2 atomi di acqua. Se si avvanza dippiù la temperatura, 1 atomo di quest' ultimo acido si divide esattamente in 2 atomi d' un acido acquoso volatile, che è l' acido piroracemico; ma nello stesso tempo la massa si annerisce, formasi del gas acido carbonico, dell' acido acetico, un corpo spiritoso, una sostanza gialla, amara, che si volatilizza co' vapori, ed il prodotto invece d' esser solamente composto d' acido piroracemico, contiene dippiù tutte le sostanze testè indicate. 2) L' altra circostanza che può quì agire e che, probabilmente, esercita un' influenza in molti casi, è un' azion catalitica d' uno de' prodotti della scomposizione; di guisa che, in questi casi, la scomposizione incominciata dal calore solo, si continua per l' azion catalitica combinata del calore e d' un de' prodotti della scomposizione. Queste circostanze rendono lo studio de' prodotti della distillazione molto più complicato, e possono far variare questi prodotti dal principio fino al termine dell' operazione, anche quando si mantiene la temperatura ad un grado costante.

Son però convinto, che per quanto complicati sembrino attualmente i prodotti della distillazione secca delle materie organiche, si giungerà a determinarli ed a stabilir tra loro de' ravvicinamenti semplicissimi, allorchè ciascuno si potrà considerare sotto un punto di vista puramente teoretico; ed è certo che tali lavori saran renduti facili dalle indagini fatte in quest' intervallo per iscoprire ed isolare talune materie contenute ne' prodotti distillatorî, come quelle che finora sono state intraprese con tanto discernimento ed eseguite con tanto successo da Reichenbach, Runge, Fremy ed altri.

Da queste considerazioni su la maniera con cui dovrebbesi studiare la distillazione secca, passiamo ora all' esposizione dello stato cui son giunte le nostre conoscenze su questo argomento per mezzo delle sperienze, nelle quali invece di adoperare temperature stazionarie, si opera con calore crescente, fino a che non si volatilizza più nulla dal residuo nella storta.

Allorchè si sottopone alla distillazione secca una sostanza organica fusibile, per esempio, zucchero, amido, resina, legno precedentemente privato di tutta l' acqua igrometrica, entra prima in fusione e poi in ebollizione. Passa contemporaneamente nel recipiente un liquido, al principio senza colore, ma poi di color gialliccio; a misura che s' innalza la temperatura i vapori diventano fuligginosi; il prodotto

della distillazione vieppiù si colora, ed emanansi dalla tubolatura del recipiente de' gas fuligginosi. Al liquido mescolansi allora delle goccie oleacee, prima fluide e poco colorate, e poi di mano in mano di colore più carico e di consistenza più densa, di maniera che il collo della storta gradatamente riempiesi d'una sostanza viscosa, nera, analoga alla pece, che scorre stentatamente, se non si riscalda allo esterno. Per tutto il tempo che continua la scomposizione nella storta, il recipiente rimane caldo, e deesi artifizialmente raffreddare, a misura che la massa nella storta giunge al calor rosso.

Allorchè una materia vegetale contiene simultaneamente nitrogeno, questo si combina coll'idrogeno per produrre l'ammoniaca, a meno che la materia vegetale non contenga una notabile quantità di alcali, che vi si trova naturalmente o che vi è stata aggiunta. In quest'ultimo caso, la maggior parte del nitrogeno s'unisce al carbonio per formare cianogeno. L'ammoniaca che si produce distilla col liquore, mentre il cianogeno si combina coll' alcali e rimane nella storta. Le sostanze che contengono pochissimo nitrogeno, e le parti vegetali che contengono una certa quantità di glutine o di albumina, alla distillazione secca somministrano dell' acetato ammonico soprassaturato di acido; l' albumina vegetale al contrario, il glutine, la caffeina e taluni altri corpi abbondantissimi in nitrogeno, somministrano un liquore alcalino, e danno perfettamente i medesimi prodotti de' corpi d'origine animale, nello stesso tempo che gli olii empireumatici che provengono dalla loro distillazione differiscono da quelli che ottengonsi quando il liquore è acido.

Descriverò in primo luogo i prodotti generali, cioè: l'olio e le resine pirogenate, il liquore acido coll' estratto pirogenato che tiene in soluzione, i prodotti gassosi ed il residuo carbonoso. Esaminerò quindi diversi corpi particolari che estrar si possono dai sopradetti prodotti, e finalmente i prodotti risultanti dalla distillazione di talune materie con o senza aggiunta di reagenti chimici.

1°. *Olio empireumatico* (olio pirogenato). Al principio della distillazione quest' olio è senza colore, fluidissimo, poi diventa giallo, quindi bruno, ed infin anche nero; e la sua consistenza cresce nella medesima proporzione, di maniera che le ultime porzioni di olio che distillano ordinariamente si rapprendono nel collo della storta, durante il raffreddamento di questo. Quando quest' olio, analogo alla pece, può mescolarsi con quello che è il primo distillato, vi si scioglie. Ottiensi allora un olio bruno, di molta consistenza, quando considerevole è stata la quantità della pece. Se si separa questo dal liquido acquoso, che è con esso simultaneamente distillato, e si sottomette alla distillazione, distilla prima una piccola quantità d' un olio senza colore, che entra in ebollizione ad una temperatura poco elevata, come può vedersi immergendo un termometro nella storta; poi il punto d'ebollizione s'avanza, e si manifestano i medesimi fenomeni della prima distillazione. L' olio che distilla si colorisce in giallo, poi in bruno, in nero, ed infin prende la consistenza della pece. Nella storta rimane del carbone, e coll' olio distilla una piccola quantità d' acqua acida, colorita in bruno. Dietro ciò sembrerebbe tali olii empireumatici consistere in un gran numero di combinazioni volatili differenti; ma

non è perfettamente così. I balsami naturali presentano un fenomeno analogo: quando si distillano soli, somministrano pochissimo dell' olio volatile che contengono, il loro punto d' ebollizione continuamente s' innalza, e danno degli olii pirogenati d' una consistenza crescente. Ma allorchè si distilla coll' acqua l' olio empireumatico bruno e denso, come si fa pe' balsami naturali, distilla un olio fluido, volatile e giallo, che può ottenersi senza colore con ripetute rettificazioni, e nella storta rimane, oltre l' acqua non distillata, una pece nera per nulla volatile, le cui esterne proprietà si approssimano singolarmente a quelle delle resine vegetali. La composizione di quest' olio bruno, poco fluido, è dunque analoga a quella de' balsami naturali, val dire è composto di uno o di due o forse d'un maggior numero d'olii volatili senza colore o leggermente giallicci, e di una o più resine brune o nere, prodotte dall' influenza del calore, che, sebben non sien di per loro stesse volatili, possono esser distillate in parte, simultaneamente all' olio.

Da quanto precede si scorge, che per conoscere gli olii pirogenati fa mestieri studiare separatamente i due principi, l' olio e la resina di che si compongono. L' olio pirogenato può indicarsi, a norma della sua consistenza ora col nome di *pirelaina*, ora di *pirostearina*, e la resina pirogenata può chiamarsi *piretina* (1). E perciò intenderò col nome di *olio empireumatico*, il composto che ottiensi con la distillazione, mentre indicherò co' nomi specifici testè riferiti, gli olii e le resine isolate che ottengonsi in questo stato mercè la distillazione coll' acqua.

Si comprendono ordinariamente sotto il nome di *pirelaina* o di *olio pirogenato liquido* un gran numero d' olii volatili che gli uni dagli altri differiscono per le proprietà fisiche e composizione loro, secondo il corpo che li ha prodotti. In prosieguo avrò campo di citar varie specie di questi olii; e per ora mi limiterò a far conoscere le proprietà comuni a tutti. Gli olii pirogenati son per la maggior parte fluidissimi, senza colore o leggermente giallicci. Hanno ordinariamente un odor disaggradevolissimo, che lungamente aderisce ai corpi solidi, ed un sapore particolare, disgustoso, abbruciante. Sono infiammabilissimi e bruciano con fiamma splendente e fuligginosa. Si evaporano nell' aria atmosferica, ed il loro vapore misto all' aria comunica talvolta a questa la proprietà di bruciare con fiamma, quando esce da una stretta apertura, e vi si accosta un corpo in combustione. Rispetto al loro modo di comportarsi all' aria, si posson distribuire in due specie. Gli olii della prima specie assorbono l' ossigeno, diventan più foschi ed in fin si trasformano in una resina bruna o nera. Questo cambiamento si opera istantaneamente quando si agita l' olio con una soluzione concentrata e calda di solfato ferrico neutro; questo sale è ridotto allora dall' olio allo stato di solfato ferroso. Gli olii della seconda specie, al contrario, non si alterano se non pochissimo all' aria, di maniera che si possono conservare per lungo tempo: allorchè

(1) Non ho voluto servirmi della parola pece (*pix*), perchè ha un significato particolare, riserbato ad una combinazione di colofonia e di resina pirogenata.

si agitano o si fan bollire con solfato ferrico non si resinificano.—Gli olii pirogenati son talvolta poco solubili nell' alcool, ma si sciolgon sempre facilissimamente nell' etere, negli olii grassi e negli olii volatili. Si sciolgon similmente nell' acido solforico concentrato, che forma con essi delle combinazioni chimiche analoghe all' acido solfovinico. L' acido nitrico li trasforma in corpi resinoidi. Alcuni di essi si sciolgono negli alcali, altri vi sono insolubili. Coll' ammoniaca formano delle emulsioni che si conservano lungamente. Sciolgono le resine; e se non avessero odor così disaggradevole e che persiste così lungo tempo, potrebbonsi adoperare per la preparazione delle vernici; sciolgono la gomma-elastica, e, volatilizzandosi coll' azion del calore rimangono la gomma-elastica nel suo stato elastico; ma allorchè contengono della resina pirogenata o dell' olio pirogenato resinificabile, formasi una combinazione molle, attaccaticcia di gomma-elastica con la resina pirogenata, che per lungo tempo conserva il suo stato attaccaticcio.

Il nome di *piretina* o di *resina pirogenata* si applica ad una numerosa classe di combinazioni, che hanno analogia con le resine, e che, sotto l' influenza di affinità chimiche debolissime, sembran più facilmente di altri corpi alterarsi. Le resine pirogenate si dividono in due classi; una comprende le resine ottenute ne' casi di distillazione secca, ne' quali si produce un liquore acido, contenente dell' acido acetico; queste resine son combinazioni d' una resina pirogenata coll' acido acetico; quando si trattano con differenti reagenti si comportano come mescolanze di varie resine. — Le resine della seconda classe produconsi quando il liquore non contiene affatto o poco acido acetico, o contiene più ammoniaca che non ne può saturare l' acido acetico.

Per dare un' idea delle proprietà di questi corpi farò conoscere le sperienze che ho fatto su le piretine del legno di betulla e del succino.

a) *Piretina acida del legno di betulla*. Tale quale si ottiene in combinazione coll' acido pirolegnoso, è semi-fluida, alla temperatura di 18°, più pesante dell' acido, nera o d' un bruno nerognolo e fetente. Ritiene dell' olio pirogenato che se ne può separare con la distillazione coll' acqua. Quest' olio è bruniccio, poco fluido, più pesante dell' acqua. Forma coll' ammoniaca un' emulsione color giallo di paglia, le cui parti emulsive vanno a fondo del liquido. Il solfato ferrico la trasforma prontamente in una pece nera. Tosto che l' acqua con cui si distilla la piretina è limpida, che ha odore analogo a quello della pece ordinaria, e che non è più colorata in nero dal solfato ferrico, la piretina è scevra di olio. Allora ha tutte le proprietà della pece ordinaria. Al calor dell' ambiente è solida ed ha spezzatura vitrea, nera, splendente e più pesante dell' acqua. Arrossisce la carta di tornasole umida, e si ammollisce col calor della mano. In questo stato si può maneggiare, senza che aderisca alle dita, purchè non si riscaldi troppo. Emana odor di pece. Quando si tratta con differenti reagenti si comporta come se ciascuno di essi producesse novelle combinazioni, perchè un' analisi eseguita con varii mezzi, la separa in corpi dotati di proprietà diverse. L' acqua che rimane, quando è distillato l' olio pirogenato mescolato con la piretina, è gialla e di sapore astringente

ed amaro: arrossisce la carta di tornasole. Quando si svapora, in sulle prime non si deposita nulla, ma il residuo del liquido che si dis secca su gli orli del vaso, è una resina poco solubile od anche insolubile nell'acqua. Il liquore conserva la sua limpidità fino alla fine; quando allora si mescola coll'acqua, s'intorbida, e deposita una resina molle, che rimane ugualmente quando l'acqua si svapora a mite calore. Questo fenomeno dipende da che la piretina tiene in combinazione chimica dell'acido acetico, da che l'acqua bollente scompone fino ad un dato segno questa combinazione, da che la piretina, combinata con una maggior quantità di acido, è solubile nell'acqua, e da che durante l'evaporazione quest'eccesso di acido si volatilizza e la resina rimane allo stato di combinazione meno solubile.

Bollendo la piretina coll'acqua e rinnovando questa, ottengonsi prima soluzioni d'un giallo carico, che tutte s'intorbidano durante il raffreddamento. Le prime arrossiscono fortemente la carta di tornasole, le ultime non hanno questa proprietà se non dopo essere state concentrate coll'evaporazione. Precipitano le soluzioni d'acetato piombico in grigio gialliccio. Le proprietà della piretina sottoposta a questo trattamento cambiano a poco a poco. Perde totalmente la proprietà di reagire a modo degli acidi, e si presenta allora in forma di corpo polveroso, bruno-nerognolo, che è in parte isolato, in parte involto in un corpo grasso ed attaccaticcio analogo al sevo. Le soluzioni acquose svaporate a secchezza somministrano una resina acida, la cui densità diminuisce a ciascuna disseccazione e che diventa di mano in mano più dura. La porzione di materia insolubile nell'acqua è allora molto meno solubile nell'alcool di prima. La dissoluzione alcoolica non arrossisce la carta di tornasole. Questa materia si scioglie difficilmente nel carbonato sodico e nell'acqua; la combinazione alcalina è solubile nell'alcool, ma dopo di essere stata disseccata non si scioglie che incompiutamente nell'acqua fredda; mercè l'ebollizione essa vi si scioglie in un liquido bruno e torbido, che non si chiarifica. Se si precipita questa soluzione coll'acido idroclorico, la materia disciolta si separa in forma d'un corpo grigio-brunlccio, fioccoso, il quale, lavato coll'acqua, vi si scioglie in piccola quantità e colorisce in giallo le acque di lavanda. Quando questa non colorisce più in rosso la carta di tornasole, il precipitato possiede ancora questa proprietà, sebben ne sia privo prima di essere stato sciolto nell'alcali. Dopo il disseccamento è bruno e polveroso. Ad una temperatura avanzata si fonde in un corpo nero, somigliante alla pece; si scioglie lentamente nell'alcool freddo, che ne estrae un corpo resinoide e rimane un corpo polveroso che si scioglie in bruno nell'alcool bollente, e si precipita in parte durante il raffreddamento della dissoluzione alcoolica, che arrossisce la carta di tornasole. Quest'ultima proprietà non devesi, come potrebbesi credere, all'acido idroclorico combinato con questo corpo, giacchè quando, dopo di averlo combinato con la soda, si brucia, non rimane il più leggiero vestigio di cloruro sodico.

Se si fa bollire la piretina per molto tempo, con rinnovate quantità di acqua, infin si trasforma in massa polverosa, nero-bruniccia, senza apparenza resinosa e che non più arrossisce la carta di tornaso-

le. Questo residuo polveroso può ancora contener piretina, che se ne può separare coll' alcool. Il carbonato potassico ne scioglie anche un poco più dell' alcool. L' idrato potassico scioglie la maggior parte del residuo prendendo un color nero. La materia disciolta, precipitata con un acido, ha come si vedrà in prosieguo le proprietà della geina. La parte insolubile nell' idrato potassico è una combinazione dello stesso corpo con la calce.

Il residuo che rimane dopo l' ebollizione coll' acqua si scioglie nell' acido acetico, e la soluzione, che è nera, è precipitata così compiutamente dall' acqua, che diventa senza colore. Il precipitato, che è polveroso, non arrossisce la carta di tornasole.

La porzione della resina pirogenata sciolta nell' acqua, è piretina non alterata, combinata coll' acido acetico in eccesso; trattando questa combinazione coll' acqua si giunge a scomporla al modo ordinario.

Se, separata dall' olio con la distillazione coll' acqua, si tratta la piretina coll' *alcool*, vi si scioglie benissimo. La soluzione è nera, e quando si filtra rimane una polvere d' un bruno-scuro, che diventa d' un grigio-bruno col lavamento e con la disseccazione. Questo corpo è tenero e dolce al tatto, insolubile nell' acqua, nell' etere, nell' ammoniaca e nel carbonato potassico, anche in soluzione bollente. Non arrossisce la carta di tornasole. Non è fusibile, e quando si sottomette alla distillazione secca, dà una resina pirogenata, bruna, viscosa, e rimane un carbone agglomerato, che ha la proprietà singolare di bruciare con vivacità come l' esca, allorchè dopo di averlo preso con una pinzetta, si accende in un punto: dopo la combustione rimane poca cenere. Se s' introduce questo carbone in una soluzione di nitrato argentico, una porzione del carbone vi si scioglie senza svolgimento di gas, e l' argento, che è ripristinato, ricopre intieramente il carbone: questo cambiamento avviene prontissimamente. Il corpo bruno che somministra questo carbone si scioglie facilmente nella potassa caustica. La soluzione, che è nera, produce con gli acidi un precipitato voluminoso bruno, che arrossisce la carta di tornasole, anche dopo di essere stato ben lavato. Allo stato secco è in grani neri, duri e splendenti. Quando si distilla somministra una resina pirogenata, molle, non che un liquido acquoso; non si fonde e dà un carbone che possiede anche, sebbene in minor grado, la proprietà di bruciare, quando si accende in un punto, e quella di ripristinare il nitrato argentico sciolto nell' acqua. Il carbone che si ottiene carbonizzando compiutamente una combinazione di questo corpo con la potassa, e lavando il residuo coll' acqua acidolata coll' acido nitrico, ha similmente queste proprietà; in un istante è coperto di pagliuzze d'argento. — Il corpo precipitato dalla sua dissoluzione nella potassa e disseccato, è insolubile o pochissimo solubile nell' acqua bollente. In istato umido vi si scioglie in piccola quantità con ebollizione prolungata; la soluzione è d' un bruno-giallognolo, e la porzione di materia non disciolta arrossisce la carta di tornasole, allo stesso modo come il residuo che ottiensi coll' evaporazione del liquore acquoso. Si scioglie nell' ammoniaca e ne' carbonati alcalini; la soluzione è nera, e quando si svapora a secchezza, somministra una massa nera che si screpola e si stacca dal

vetro in particelle splendenti, dotate d'una falsa apparenza cristallina. Coll' evaporazione la combinazione ammoniacale diventa insolubile nell' acqua. È chiaro che questo corpo non è se non umina ed acido umico, od una sostanza intieramente somigliante a queste.

La dissoluzione alcoolica della piretina offre delle reazioni acide pronunziatissime, che non perde quando si fa bollire col carbonato calcico in polvere sottile. Formasi in questo caso un piretinato calcico insolubile nell' alcool, senza che le reazioni della materia disciolta sien distrutte. Quest' esperienza sembra pruovare che l' acido e la resina trovansi intimamente ligati nella combinazione insolubile; giacchè se fosse altrimenti, la base di questa neutralizzerebbe prima l' acido della parte disciolta. Se si unisce la soluzione della piretina coll' acqua, e se ne distilla l' alcool, ottiensi una piretina analoga alla pece, che va al fondo del liquido, e l' acqua contiene in soluzione una certa quantità di resina che la colorisce in giallo.

Se si tratta questa piretina coll' *etere*, rimane non disciolta una polvere d'un bruno-carico, una parte della quale è piretina solubile ne' carbonati alcalini, mentre un' altra parte non si scioglie che nella potassa caustica. Questa infine rimane un residuo nero insolubile negl' idrati e ne' carbonati alcalini, non che nell' alcool. Se si svapora la soluzione eterea della resina, coll' acqua, in vaso distillatorio, ottengonsi dopo la compiuta volatilizzazione dell' etere, due resine nere, una delle quali galleggia sull' acqua, mentre l' altra esternamente dotata delle medesime proprietà va al fondo del vaso. Queste due resine son molli, in ispezialtà la più pesante. La resina più leggiera può impastarsi tra le dita, ma non va al fondo dell' acqua, anche dopo di essere stata modellata in palline; la resina più pesante si liquefà al semplice calor della mano.

Se si tratta col *carbonato sodico* la piretina disciolta nell' acqua e separata da questo liquido con la distillazione coll' acqua, la piretina si scioglie nel carbonato; il liquore è nero e torbido, e quando si riscalda, la soluzione diventa compiuta. Col raffreddamento si rapprende in gelatina, quando contiene un eccesso di alcali. Se si allunga questa gelatina, e si raccoglie sopra un filtro, filtra un liquido nero e la materia gelatinosa rimane sul filtro; si può lavare con una debole soluzione di carbonato sodico, che alla fine filtra senza colore. Il residuo è d' un grigio scuro e, dopo la disseccazione, d' un grigio-bruniccio. A freddo è pochissimo solubile nell' acqua e nello spirito di vino; questo però ne scioglie più dell'acqua. Coll' ebollizione quest' ultima lo scioglie, prendendo un color bruno nericcio, e la soluzione, svaporata a secchezza, somministra una vernice bruna, che si ammollisce nell' acqua fredda, senza sciogliervisi. La dissoluzione nell' acqua bollente, mescolata con carbonato sodico, col raffreddamento si rapprende in gelatina grigia, che rassomiglia perfettamente alla gelatina di lichene islandico. La dissoluzione è precipitata dal sale ammoniaco, e se si riscalda la mescolanza, il piretinato ammonico si agglomera e si converte in grumi. La soluzione nell' acqua bollente è ugualmente precipitata dai sali terrosi. Se si precipita con un acido ottiensi un corpo grigio-bruniccio che arrossisce la carta di tornasole, anche dopo di essere stato lavato, sebben non ritenga il più piccolo

vestigio dell' acido adoperato per la precipitazione. Questo corpo si scioglie parzialmente nell' alcool, e la soluzione alcoolica, abbandonata all' evaporazione spontanea, lascia una massa in parte resinosa, in parte polverosa. Questo corpo si scioglie in parte nell' ammoniaca caustica; la porzion di materia non disciolta da quest' alcali non si scioglie nel carbonato sodico bollente; ma è solubile nella soda caustica, e si comporta d' altronde come la geina. Emetteremo in prosieguo un' opinione su la cagion probabile di questo cangiamento. Allorchè si umetta coll' acido acetico concentrato il precipitato ottenuto con un acido, si rammollisce e si trasforma in un corpo rassomigliante alla pece, che può essere impastato. Questo corpo non si scioglie punto nell' acqua; ma al calor dell' ambiente, l' acido che contiene si vaporizza e lo rimane in forma polverosa.

La porzione della soluzione di resina nel carbonato sodico, che non è precipitata da un eccesso di alcali, si divide quando si svapora a secchezza e si tratta coll' alcool bollente, in una parte solubile ed in un' altra insolubile in questo liquido.

La porzione disciolta svaporata a secchezza somministra una massa nera di apparenza salina, che contiene la maggior parte della piretina. Essa si ridiscioglie con facilità nell' acqua, e gli acidi precipitano da questa soluzione un corpo nero che non si agglomera, e che arrossisce la carta di tornasole, anche dopo di essere stato lavato; non contiene però vestigio dell' acido precipitante; giacchè quando, dopo averlo precipitato coll' acido idroclorico o coll' acido solforico, si ridiscioglie nel carbonato sodico, si svapora la soluzione e si calcina il residuo o solo o con un poco di nitro, non si trova veruno indizio di solfato o di clòruro nella materia che rimane. In istato secco è polveroso; impastato tra le dita non acquista coerenza; ma umettato con acido acetico, forma un corpo rassomigliante alla pece, che ripiglia lo stato polveroso a misura che l' acido si evapora. È solubile nell' alcool, e quando si ridiscioglie nella potassa, ottiensi la medesima combinazione di prima; ma se si lava per lungo tempo, o si faccia bollire a varie riprese coll' acqua, non più arrossisce la carta di tornasole, e si ha una sola soluzione gialla, che svaporandola rimane una massa di color bruno-giallognolo, estrattiforme, poco solubile nell'acqua e dotata della proprietà di arrossire la carta di tornasole. La porzione di materia insolubile nell' acqua bollente è allora pochissimo solubile nell' alcool; si fonde imperfettamente e rimane un carbone il quale acceso brucia come esca. Del rimanente si comporta come la geina, quando si ridiscioglie nella potassa. La combinazione esattamente saturata di questa piretina con la soda, è abbondantemente precipitata dai sali terrosi che s' impadroniscono della piretina e con essa si precipitano, mentre cedono il loro acido all' alcali che era con la piretina combinato.

Il liquore acido dal quale questo corpo si è precipitato non è punto senza colore, anzi è d' un bruno-gialliccio, e quando si svapora a mite calore coll' acqua di lavanda acidolata, fino a che il residuo sia quasi secco, si deposita una resina pirogenata mollissima, che non s' indurisce al calor dell' ambiente. Così allorchè si precipita la piretina dalla sua soluzione nella potassa, e si lava e si fa bolli-

re, rimane scomposta molto più compiutamente della piretina, trattata coll' acqua bollente, senza precedente combinazione con un alcali.

La porzione della combinazione della piretina con la soda, insolubile nell' alcool, ha proprietà che sembrano annunziare la presenza d' un corpo che non è stato forse prodotto dall' influenza dell' alcali su la resina. Questo peraltro ne forma piccola parte. La sua soluzione acquosa è d' un bruno-giallognolo, è precipitata in bruno-carico dagli acidi. Il liquido filtrato, acido, è molto bruno, e quando si evapora produce un precipitato bruno, polveroso, identico a quello che è rimasto sul filtro. Questo si scioglie in notevole quantità quando si lava, e la dissoluzione intorbida il liquore filtrato. Se dopo averlo lavato si fa bollire il precipitato, se ne scioglie gran quantità, e formasi una soluzione bruno-gialliccia, che arrossisce fortemente la carta di tornasole, e conserva tal proprietà dopo la disseccazione. La massa secca è bruna, facile a ridurre in polvere, di sapore amaro; si scioglie difficilmente nell' acqua fredda, facilmente nell' acido acetico concentrato, col quale non forma corpo analogo alla pece ma una dissoluzione che è parzialmente precipitata dall' acqua. Si scioglie nell' ammoniaca caustica, e dopo l' evaporazione, l' acqua separa dal residuo una combinazione gialla, che reagisce a modo degli acidi. La porzione della materia restata sul filtro, e che non si scioglie, anche al calor dell' ebollizione, ha l' apparenza d' una resina agglomerata e non arrossisce che debolmente la carta di tornasole.

La piretina purificata con la dissoluzione nell' alcool, e trattata coll' *ammoniaca caustica* non si scioglie che in parte, e l' ammoniaca rimane un corpo polveroso bruno. Quando la soluzione ammoniacale, che contiene la più piccola porzion della massa della piretina, si svapora a secchezza ad una temperatura di 60°, rimane una massa bruna, traslucida, dalla quale l' acqua estrae, rimanendo una polvere bruna, una combinazione neutra d' un giallo-bruniccio, la quale sembra contenere il corpo che, combinato con la soda, è insolubile in alcool.

La porzione di materia insolubile nell' ammoniaca si scioglie in gran parte nel carbonato sodico, che nondimeno rimane un residuo analogo alla geina. La soluzione diventa latticinosa col raffreddamento. Se dopo di aver disseccata la porzione di materia insolubile nell' ammoniaca, si tratta coll' alcool, rimane in sospensione nel liquore una massa bruna, che non si fonde se non al calor dell' ebollizione, e che è insolubile nel carbonato sodico, ma solubilissima nella potassa caustica; dal che si può conchiudere che trovasi ricondotta allo stato del corpo analogo alla geina.

Da ciò risulta che la piretina acida è scomposta in varî modi dai reagenti, ma che alla fine questa influenza ha per risultamento di separare dalla resina una maggiore o minor parte del corpo analogo alla geina, che non si scioglie nel carbonato potassico e sodico, ma negl' idrati di queste medesime basi, e che, precipitato da questa soluzione da un acido, ha la proprietà di arrossire il tornasole e di sciogliersi ne' carbonati alcalini e nell' ammoniaca, e di rimanere quando si distilla, o in istato libero, o in combinazione con un alcali, un carbone suscettivo di bruciar come l' esca, e di ripristinare senza

sensibile svolgimento di gas e senza il concorso della luce l' argento contenuto in una anche debole soluzione di questo metallo (1). La sola differenza che v' è tra questa sostanza e la geina consiste in questo, che la sua combinazione coll' ammoniaca perde coll'evaporazione una quantità d' alcali tale, che non si scioglie più nell' acqua, ciò che non avviene col geato ammonico. Allorchè si fa bollire questa resina coll' acqua, da una parte si ottiene questa sostanza, e dall' altra resine solubili nell' acqua, più molli e più acide. L' alcool con cui si tratta la resina rimane questo stesso corpo e scioglie una resina pirogenata rassomigliante alla pece. Se si scioglie quest' ultima resina nell' etere, rimane non disciolta una novella quantità della stessa materia, combinata con una porzione della piretina, che se ne può separare col carbonato potassico; del resto l' etere scioglie due resine pirogenate, una delle quali è più leggiera, l' altra più pesante dell' acqua.

Il carbonato sodico scompone la piretina solubile nell' alcool, in tre altre piretine. Il piretinato alcalino di una di esse diventa gelatinoso col raffreddamento della soluzione alcalina bollente; il piretinato sodico della seconda è solubile nell' alcool, mentre che quello della terza non si scioglie. Quando si precipitano queste piretine dalle loro soluzioni nell' alcali e che si lavano coll' acqua, esse arrossiscono la carta di tornasole, proprietà che non dipende dalla presenza d' una combinazione dell' acido precipitante con la piretina. Quando si fan bollire coll' acqua soffrono il medesimo cambiamento che in caso simile prova la piretina che non è stata trattata coll' alcali. L' ammoniaca scioglie incompiutamente la resina pirogenata e determina una scomposizione analoga a quella prodotta dall' acqua, ma il cui andamento è più rapido e più energico; contemporaneamente l'ammoniaca si combina con taluni principi della piretina, che abbandona in gran parte durante l' evaporazione.

Queste scomposizioni poggiano sull' esser la piretina acida una combinazione dell' acido acetico con un corpo che non è una resina (forse la geina), ed i reagenti scioglierebbono in talune occorrenze maggior quantità del primo che del secondo? Io non ne so nulla; abbiamo intanto veduto che le combinazioni artifiziali dell' acido acetico coi prodotti della scomposizione della piretina, che sono scomposte quando l' acido acetico si svapora alla temperatura ordinaria, perfettamente come, per esempio, il butirro artifiziale, ottenuto dalla combinazione del grasso coll'acido butirrico, ritorna allo stato di grasso quando l' acido si volatilizza.

2) *Piretine non acide:* a) *Piretine ottenute con la scomposizione della precedente.* Se si distilla una seconda volta la piretina acida di sopra descritta, distilla prima un' acqua acida e la massa si gonfia fortemente, per il che fa mestieri regolare il calore, affin la massa non ascenda nel collo della storta. Quando è cessata questa reazione,

(1) Il carbone di varie sostanze vegetali ha la medesima proprietà, quando si rimane per lungo tempo in una soluzione d' argento, o quando questa è colpita dalla luce. Il carbone di che trattiamo, al contrario, si ricopre quasi istantaneamente d' una pellicola d' argento, anche alla luce d' una candela.

la massa si trova fusa, e non tarda a bollire; svolgesi allora poco, o non si svolge anche vapore acquoso, ma distilla un olio pirogenato d' un giallo pagliaresco, che a poco a poco diventa bruno, denso, e da ultimo riman nella storta un carbone poroso, e splendente. Se si distilla una seconda volta coll' acqua il liquore bruno distillato, l'olio pirogenato si separa. Questo è giallo, a poco a poco s' abbruna all'aria ed emana odore che ricorda quello dell'olio di cera. Coll'ammoniaca forma un' emulsione rossa di sangue, le cui parti emulsive galleggiano sul liquore, quando l' olio è privo di resina, mentre vanno al fondo quando ne contengono. Quest' olio pirogenato è trasformato istantaneamente in un corpo nero, rassomigliante alla pece, quando vi si versa del solfato ferrico. Quest' olio non è dunque quello che ottiensi immediatamente con la distillazione del legno.

La piretina è molle e viscosa, si scioglie in parte nella potassa caustica, e gli acidi la precipitano da questa dissoluzione in fiocchi, che tosto si riuniscono e che si ammolliscono col semplice calor della mano. Questo precipitato non arrossisce la carta di tornasole, e l' alcool lo scompone in due corpi, uno de' quali vi si scioglie, mentre l' altro vi è quasi insolubile. Quest' ultimo si scioglie nell' etere, che si colorisce in nero. La mescolanza di queste due resine si scioglie compiutamente nell' etere e nell' olio di terebintina, e parzialmente nell' olio di ulive.

La porzione quasi insolubile nell' alcool è nera e viscosa; aderisce alle dita; è più pesante dell' acqua, poco solubile nell' alcool bollente: quest' ultima soluzione s'intorbida col raffreddamento. Si scioglie al contrario facilissimamente e compiutamente nell' etere, nell' olio di terebintina, negli olii pirogenati, e nell' olio d' uliva; non si scioglie o pochissimo nell' acido acetico concentrato.

b) *Resina pirogenata del bitume di succino.* Quando l' olio empireumatico di succino è stato distillato coll' acqua, al segno che il residuo non ha più odore, rimane una piretina viscosa, insipida, senza odore, giallo-bruniccia, trasparente, al calor dell' ambiente semi fluide e più pesante dell' acqua. Questa resina si scioglie lentamente nell' alcool freddo; è un poco più solubile nell' alcoole bollente, che peraltro non ne scioglie molto. La porzione di materia che rimane dopo l' evaporazione dell' alcool rassomiglia perfettamente alla parte non disciolta, tranne che il suo colore è meno carico. La potassa caustica ne scioglie poco. Il liquore alcalino non è colorito, ma gli acidi ne separano una piccola quantità d' un precipitato bianco agglomerato. Il residuo ha le medesime proprietà di prima; è perfettamente solubile nell' etere, nell' olio di terebintina, negli olii pirogenati e negli olii grassi, ma è quasi insolubile nell' acido acetico concentrato.

11. *Liquido acquoso.* Questo liquido è in maggior proporzione al principio della distillazione che dopo, e durante l' ultimo terzo della distillazione non se ne svolge più. Cesserebbe di farsi vedere molto prima di questo tempo, se, in questo caso, tutte le parti del corpo che si distilla, fossero riscaldate con la medesima rapidità. L' acqua che stilla la prima non è colorita e non consiste per così dire che in acqua igrometrica che si separa per effetto di più compiuto disseccamento; quindi incomincia a colorirsi e l' intensità del suo colore aumenta nelle medesime proporzioni di quelle dell' olio pirogenato, che si svolge simulta-

neamente. Alla fine diventa bruno. Se si fa astrazione dai corpi volatili non iscomposti e semplicemente distillati, che sono accidentalmente mescolati con questo liquido, questo contiene le sostanze seguenti: acqua; acido acetico, spesso in quantità considerevole; di rado acetato ammonico (quest'ultimo vi si trova soltanto quando la materia vegetale conteneva in mescolanza delle materie nitrogenate), od altri acidi empireumatici; olio pirogenato; resina pirogenata di quella modificazione che ho chiamato piretina acida; un corpo estrattiforme, nitrogenato, che dà al liquore un color giallo o bruno ed un odor disaggradevole; e finalmente, quando si è distillato il liquore contiene un liquido volatile particolare che ha qualche analogia coll' alcool e si è detto *spirito pirolegnoso*. Se si distilla il liquido bruno acido, il primo che si volatilizza è lo spirito pirolegnoso, poi distilla dell' acido acetico e dell' acqua, mescolati con olio pirogenato, senza colore, e nella storta o nel lambicco rimane un corpo estrattiforme bruno-nericcio.

Trattando in modo speciale della distillazione del legno descriverò le operazioni per purificare questo liquore acido, per renderlo atto agli usi che se ne fanno nelle arti e nella domestica economia; farò similmente conoscere le proprietà dello spirito pirolegnoso. Per ora mi limiterò a dir poche cose su la composizione chimica di questo liquore. — *Il liquore acido distillato una seconda volta* contiene, quando si è raccolto separatamente lo spirito pirolegnoso che passa al principio della distillazione, dell' acido acetico, una piccola quantità di piretina acida, molto olio pirogenato, ed ordinariamente una piccola quantità d' ammoniaca. Il suo odor forte e disaggradevole ricorda simultaneamente quello dell' olio pirogenato e quello dell' aceto distillato; il suo sapore è disgustosissimo acido ed empireumatico. Se si mescola questo liquore con una soluzione di corpi ossidanti, per esempio, con solfato ferrico, clorito calcico, ecc., diventa nero. Il sale ferrico gli dà prima un color porporino, poi lo rende nero; se si abbandona allora per qualche tempo a sè stesso, deposita un corpo nero, analogo alla pece, inseguito di che il liquore si chiarifica e diventa d' un verde carico, ma non sembra trasparente che per rifrazione. Non produce col cloruro platinico i fenomeni di ripristinazione così notevoli ai quali dà luogo l'acido lampico. Se si satura esattamente con un alcali, diventa d' un bruno carico, e se si svapora questa soluzione, a poco a poco se ne deposita una pece nera. Questi fenomeni dipendono da che questo liquore è una vera combinazione chimica dell' acido acetico coll' olio pirogenato, e da che l' olio disciolto si trasforma ossidandosi in una resina nera, analoga alla pece, che non è così solubile nel liquore come l' olio, e si precipita per conseguenza. Se si satura l'acido con una base, l' olio pirogenato entra nella composizione del sale, ma vi si trova ritenuto men fortemente dell' acido; giacchè quando si svapora la soluzione, una porzione dell'olio pirogenato si resinifica a contatto dell' aria e si separa, mentre l' altra parte resta in combinazione coll' acetato.

Il liquore acido non distillato consiste in una dissoluzione acquosa delle combinazioni dell' acido acetico coll' olio e le resine pirogenate, e contiene inoltre una considerevolissima quantità d' un corpo estrattiforme. Quando si svapora questo liquore, dopo la volatilizzazione del-

l' acido e dell' olio volatile, rimane una dissoluzione bruna, concentrata, la quale col raffreddamento deposita un corpo acido, nero, molle, analogo alla pece, che l' acqua scompone in una piretina acida, che rimane senza sciogliersi ed in una soluzione di questa resina nell' acido acetico, che ha l' odore, il sapore, il colore e la composizione dell' acido non distillato, ma che non contiene il corpo estrattiforme che si trova in quest' ultimo.

Quando si continua a svaporare il liquore dal quale si è depositato questo corpo analogo alla pece, ottiensi un estratto bruno, che si scioglie in una piccola quantità di acqua calda, e che si scompone quando si allunga con molta acqua, atteso che quest' ultima ne precipita una quantità considerevole di piretina acida.

Allorchè si riscalda in vaso distillatorio il residuo estrattiforme, che rimane dopo l' evaporazione del liquore acido, passa gran quantità d' acido acetico, che emana odore d' olio pirogenato, e rimane nella storta una mescolanza di piretina insolubile e di estratto solubile. Se si tratta coll' etere questo residuo estrattiforme, questo liquido s' impadronisce d' una piretina acida che lo colora in giallo d' oro. Dopo l' evaporazione dell' etere a mite calore, rimane una piretina trasparente, giallo-chiara, di sapore acre ed amaro. Questa piretina contiene una così gran quantità d' acido acetico, che si scioglie in gran parte nell' acqua, che ne rimane colorita in giallo. Questa dissoluzione precipita l' acetato piombico in giallo chiaro, senza che il liquore si scolori perfettamente. Il solfato ferrico l' abbruna all' istante, reazione che dipende da una piccola quantità d' estratto.

Se alla dissoluzione nell' acqua del residuo estrattiforme, trattato coll' etere (od al liquore acido primitivo), si aggiunge una soluzione di acetato piombico, ottiensi un precipitato fioccoso, bruno-giallognolo. Questo precipitato è combinazione d' ossido piombico e di piretina acida. Se, dopo di averlo lavato, si scompone col gas solfido idrico, si scioglie nell' acqua una combinazione gialla di piretina coll' acido acetico in eccesso; durante la svaporazione del liquore formansi delle goccie oleacee, ed il liquido svaporato a secchezza a 100°, rimane per residuo una resina la quale, per la perdita dell' acido acetico eccedente, è divenuta quasi intieramente insolubile nell' acqua, e che, ben seccata, è dura al calor dell' ambiente. Se vi si versa sopra dell' acqua, a capo di alcuni giorni formasi una soluzione gialla di resina e di acido acetico, ed una piretina rimane non disciolta, che è molle ed attaccaticcia al calor dell' ambiente, e la cui mollezza per conseguenza dipende da che contiene dell' acqua combinata. Il solfuro piombico cede all' alcool col quale si tratta una piretina corrispondente a quella che è precipitata quando si versa un acido in una soluzione alcalina della piretina, ma la porzione che passa allora coll' acido a traverso il filtro, corrisponde alla resina disciolta nell' acqua, e che si ottiene più pura mercè il trattamento col solfido idrico. La piretina estratta dal solfuro piombico coll' alcool si scioglie ne' carbonati alcalini; ma la soluzione non diventa gelatinosa col raffreddamento.

L' acetato piombico non precipita tutta la piretina contenuta nel liquore acido, perchè l' acido dell' acetato, renduto libero, finisce coll' impedire la precipitazione compiuta. Se si svapora il liquore

filtrato, l'acido si volatilizza, e formasi un precipitato che si abbruna all'aria; finalmente quando si dissecca il liquore a bagno-maria, e si tratta il residuo coll'acqua, rimane non disciolta una novella porzione della combinazione dell'ossido piombico con la piretina; questo residuo, ritiene inoltre una piccola quantità del corpo disciolto nel liquore, che si trova in combinazione chimica coll'ossido piombico, il cui acido s'è sviluppato durante l'evaporazione. Se poi si scompone col solfido idrico, l'eccesso del sale piombico che si trova nel liquore, si filtra questo, si svapora, e si mantiene alla temperatura di 100°, fino a che non emana più odore d'acido acetico, rimane un estratto limpido, giallo-bruniccio, che è alquanto molle quando è caldo, ma friabile e duro quando è freddo. Quest'estratto ha sapor leggermente amaro ed un odore che ricorda quello dell'estratto di carne. Si scioglie nell'acqua rimanendo un corpo analogo all'apotema. L'alcool lo scioglie prendendo un color bruno, e rimanendo un corpo estrattivo, bruno, e fioccoso del quale tratterò in appresso. La soluzione di quest'estratto arrossisce la carta di tornasole, ed intorbida la soluzione di concino; quando, dopo di averlo neutralizzato coll'ammoniaca, si mescola coll'infuso di noce di galla, si precipita in forma di magma. È similmente precipitato dal sotto-acetato piombico e, in questo caso, il liquore precipitato non ha che una leggiera tinta gialliccia.

Se prima di precipitare il liquore coll'acetato piombico, si neutralizza esattamente coll'ammoniaca, l'acetato piombico ne precipita la piretina, contemporaneamente al corpo estrattivo che è insolubile nell'alcool; e se si svapora il liquore, dopo di averlo trattato col gas solfido idrico, ottiensi un estratto perfettamente solubile nell'acqua e nell'alcool, che ha un sapore rassomigliante a quello dell'estratto di carne e senza amarezza di sorta, giacchè quest'ultima dipende nel caso precedente dalla resina pirogenata non separata. Questo stesso estratto è quello che si ottiene quando si svapora la soluzione alcoolica dell'estratto precedente; ma in quest'ultimo caso, ha sapore alquanto amaro, perchè contiene in mescolanza una piccola quantità di piretina.

Questi due corpi estrattiformi, che chiamerò *estrattivo dell'aceto di legno* hanno le seguenti proprietà:

a) L'*estrattivo dell'aceto di legno solubile nell'alcool*, è bruno, denso, molle, dopo l'evaporazione trasparente, e quando si lascia in luogo caldo alla fine diventa duro, di maniera che si può ridurre in polvere, ed allora rassomiglia perfettamente all'*aloè epatico*. Questo estratto reagisce a modo degli acidi, ha leggiero sapore amaro, ma è senza odore. Allorchè si ridiscioglie nell'acqua, rimane dell'apotema ed a ciascuna novella svaporazione ne dà altra quantità, come avviene quando si opera sull'estratto ordinario. Sottoposto alla distillazione, somministra dell'olio e della resina pirogenata, ed un liquido acido contenente vestigio d'ammoniaca; ma se, prima di svaporarlo a secchezza si unisce con idrato calcico e si dissecca bene la mescolanza, e si distilla, ottiensi un liquore ammoniacale leggermente colorito, ed un olio empireumatico analogo a quello proveniente dalla distillazione d'una materia animale. Da questa esperienza risulta

che l' estrattivo di che discorriamo contiene del nitrogeno, e che, quando si distilla solo, somministra un' altra combinazione di quando è distillato con la calce. L' acido nitrico lo scompone, senza che siavi formazione di acido nitropicrico. La soluzione acquosa di questo estrattivo è d' un bruno-giallognolo. È precipitata dal sotto acetato piombico e dal cloruro stagnoso; il solfato ferrico la colorisce in verde-bruniccio senza precipitarla; l' infuso di noce di galla l' intorbida leggermente; il cianuro ferroso potassico non la precipita. Se si satura l' acido acetico libero coll' ammoniaca, si scaccia l' ammoniaca eccedente coll' evaporazione a secchezza, e si scioglie il residuo nell' acqua, ottiensi una soluzione che è precipitata dal cloruro mercurico e dal nitrato mercuroso; ma questo precipitato, che è bruno, non si forma se non dopo alcuni istanti, e non si deposita che lentissimamente. L' infuso di noce di galla produce nella dissoluzione perfettamente neutra un precipitato bigiccio così abbondante, che la massa si coagula quando il liquore non è allungatissimo. Il precipitato è spezialmente abbondante quando l' acido libero dell' infuso di noce di galla è stato anche neutralizzato; questo precipitato si scioglie in un leggiero eccesso di acido. Sarebbe utile di esaminare la relazion che passa tra le materie estrattive testè menzionate ed i prodotti nitrogenati, acidi, della putrefazione delle materie vegetali, che ho descritto di sopra co' nomi di acido crenico e di acido puteanico; non che la materia scoperta da Brandes nell' acqua di Tutenhanzen, tutte sostanze che non sono state scoperte che dopo l' analisi eseguita da me. Infatto, l' umina è l' acido umico producendosi e con la distillazione secca e con la putrefazione, è probabile che possa esser lo stesso per questi corpi nitrogenati.

b) L' *estrattivo dell' aceto di legno*, *insolubile nell' alcool*, è in proporzion debolissima rispetto al precedente. Dopo di essere stato lavato coll' alcool, si presenta in polvere bruna. Non ha sapore o pochissimo. La sua dissoluzione si dissecca in massa gialla, trasparente, alquanto screpolata, che rimane dell' apotema quando si ridiscioglie nell' acqua. Sottoposta alla distillazione secca, somministra un liquore acido; ma dà un liquore ammoniacale se, prima della distillazione si è unita con idrato calcico e si è disseccata la mescolanza. Del resto le soluzioni di questo estrattivo offrono co' diversi reagenti precedentemente citati, i medesimi fenomeni che presentano le soluzioni dell' estrattivo solubile nell' alcool; però le soluzioni dell' estrattivo insolubile non prendono una tinta così carica coll' azione del solfato ferrico. Si scorge dunque che questo estrattivo non è che una modificazione dell' estrattivo precedente.

L' estrattivo dell' aceto di legno constituisce la massa principale del residuo proveniente dalla svaporazione del liquore acido empireumatico, ed è probabilissimo che contiene ancora altri corpi, che non abbiam potuto separarne.

Se, invece di distillare il liquore empireumatico acido, si satura con un alcali, ottiensi un liquido bruno, che non deposita nulla, e che coll' evaporazione dà un residuo nero perfettamente solubile nell' acqua. Coll' ebollizione della soluzione acquosa coll' idrato calcico, si giunge a separarne la pirctina non che la sostanza analoga alla

geina, che hanno una così grande affinità per la calce che, quando si fa bollire la loro combinazione potassica coll'idrato calcico, rimane una lisciva caustica quasi senza colore, mentre che la piretina e la geina si precipitano allo stato di combinazione basica con la calce. Allorchè questi corpi contengono dell'estrattivo dell'aceto di legno, quest'ultimo rimane nella soluzione, dalla quale non si può separare col carbone in polvere. Il sotto-acetato piombico al contrario lo precipita, di maniera che il liquore precipitato è giallo pagliaresco.

Quando si unisce la combinazione sodica, nera, col cloruro calcico, si precipita del piretinato calcico bruno, ed il liquore non è più colorito che dall'estrattivo; ma se si neutralizza l'acido empireumatico con la calce, e che si procura di precipitare la combinazione sodica con quest'acetato calcico, non si ottiene se non un debole precipitato. Se si scioglie del sal marino nel liquore, si precipita del piretinato calcico.

Se si satura l'acido empireumatico coll'idrato calcico e si fa bollire con sufficiente eccesso di quest'ultimo, si precipita del piretinato calcico, ed il liquore contiene dell'acetato calcico, dell'estrattivo dell'aceto di legno ed una piccola quantità di piretina. La soluzione svaporata a secchezza produce una massa giallo-bruniccia, dura, non cristallina. I corpi ossidanti non facilitano per nulla la separazione dell'estrattivo dell'aceto di legno. Son d'opinione che la conoscenza dei fatti sopra esposti può diventar utile nella purificazione dell'aceto di legno.

Prodotti della distillazione del legno.

1°. *Acido pirolegnoso.* Allorchè si distilla il legno ottiensi un liquido bruno-carico, d'odor disaggradevolissimo, la cui composizione si è diggià indicata. Questo liquore che si separa durante la carbonizzazione del legno, e che può raccogliersi anche quando si adopera il più ordinario modo di carbonizzazione, s'ottiene con pochissima spesa; avvegnachè i prodotti della carbonizzazione bastano a pagar la spesa dell'operazione. Si è dunque procurato di ottenere allo stato di purezza l'acido contenuto in questo liquore, o per adoperarlo per la preparazione di taluni sali usitati nelle arti, od anche per succedaneo dell'aceto di vino e di quello di birra. È facile d'ottener l'acido in istato di purezza tale che si possa usare nelle arti, ma per poter servir nell'economia domestica è stato finora necessario di sottoporlo ad operazioni che somministrano un prodotto molto caro, di maniera che è troppo scarso il vantaggio di prepararlo.

Secondo Stoltze, l'acido pirolegnoso bruno contiene 1/16 del suo peso di resina pirogenata, nella quale si dee comprendere l'estrattivo dell'aceto di legno, che era ancora ignoto a questo chimico. Distillando l'aceto lentamente ed a gentile calore si possono ottenere i 7/8 dell'acido; distillando poi il liquore a secchezza si ottiene 1/16 d'un acido bruno fortissimo, che deesi separatamente raccogliere, perchè è molto meno puro dell'acido distillato in primo luogo. Durante l'ultima distillazione, la resina pirogenata e l'estrattivo che rimangono sono ordinariamente scomposti in parte, e quando si tratta-

no coll' alcool, questo si scioghe rimanendo del carbone che ne diminuisce la fluidità durante la loro fusione. Se invece di distillare fino a secchezza, si mescola il liquore, quando è giunto a consistenza sciropposa, con una quantità di acqua uguale alla metà del suo volume primitivo, una gran quantità dell' acetato distilla inseguito senza trascinar piretina.

L' acido distillato non può purificarsi con ripetute distillazioni. Quando è giallo o bruno, rimane una porzione di piretina; ma l' acido che distilla ha odore e sapore così dispiacevoli come prima; all' aria si colorisce di nuovo; e quando, dopo di averlo saturato con un alcali, si svapora, somministra dei sali bruni.

Le operazioni mercè le quali si cerca di privar l' acido acetico dall' olio empireumatico col quale è combinato, constituiscono due metodi principali di purificazione. Secondo l' uno si distilla l' acido per separarlo dalla piretina e si procura di distruggere la piretina che trovasi nel prodotto della distillazione; secondo l' altro metodo, si neutralizza con una base l' acido pirolegnoso impuro, e si purifica il sale formato, dalla resina, dall' olio pirogenato e dall' estrattivo.

Il primo di questi metodi è stato eseguito da Stoltze, il quale assicura aver con questo metodo ottenuto l' acido acetico perfettamente puro; egli distilla l' acido pirolegnoso fino a secchezza, e purifica il prodotto della distillazione, che è giallo, con uno de' tre spedienti che sieguono.

a. Si unisce un *oxhost* (contenente da 250 a 300 litri) d' acido distillato con 12 libbre di surossido di manganese in polvere fina, e mantiene la mescolanza per sei ore ad una temperatura di circa 90°. Vi si aggiungono quindi 90 libbre di carbone di legno ben calcinato e pestato, e si conserva la mescolanza, per 12 ore alla medesima temperatura. Dopo questo tempo, l' odore empireumatico del liquore è quasi intieramente sparito per dar luogo ad un odor fortemente acido; si distilla allora a secchezza.

b. Invece di adoperare il perossido di manganese si possono aggiungere alla stessa quantità di acido distillato, 12 libbre di acido solforico, o, ciò che è più vantaggioso, 7 1/2 libbre di perossido di manganese ed 11 libbre di acido solforico. Si produce poi come quando si adopera il perossido di manganese solo, con questa differenza che la mescolanza può distillarsi più presto, perchè più presto sparisce l' odore empireumatico.

c. Si mescola un *oxhost* d' acido distillato con 9 libbre di sal marino, 3 libbre e 1/2 di surossido di manganese e 5 libbre e 1/2 d' acido solforico; e si procede come sopra.

L' aggiunta di questi corpi ha per oggetto di determinare l' ossidazione rapida della pirelaina, ossidazione mercè la quale quest' ultima vien trasformata in piretina; che non passa nella distillazione. Ma l' uso dell' acido solforico nei metodi *b* e *c* ha l' inconveniente di alterare i vasi ne' quali si opera, di maniera che tali metodi non si possono eseguire in grande. Stolze raccomanda il primo come preferibile; ma ha pure un grave inconveniente, quale è che formasi molto acetato manganoso, l' acido acetico del quale è perduto.

L' acido che si ottiene con la distillazione di queste mescolanze è

senza colore, ma ha un odore e un sapore leggermente empireumatici, per il che si fa digerire per 12 ore con 1/5 del suo peso di carbone di legno in polvere; quando si è adoperato l' acido solforico l' acido acetico ha inoltre odore di acido solforico che si fa sparire aggiungendo all' acido, unitamente al carbone, un poco di perossido di manganese. Quando la digestione è terminata, si distilla l' acido, e se il prodotto così ottenuto, ha ancora leggiero odore empireumatico, si distilla un' ultima volta con 1/8 del suo peso di carbone in polvere.

La parte essenziale del secondo metodo è stata inventata da Mollerat: si esegue in grande da lungo tempo, ed a quel che pare, con qualche vantaggio. Si neutralizza l' acido pirolegnoso coll' idrato calcico (calce spenta) stemperato in acqua; la calce si combina con una gran parte della piretina e forma con essa un composto bruno poco solubile. Si toglie il liquore chiaro, per separarlo dalla calce posta in eccesso, e vi si aggiunge del solfato sodico in soluzione saturata a caldo fino a che non formasi più precipitato di solfato calcico. Allorchè questo sale si è depositato, si separa il liquore chiaro si lava il deposito di solfato calcico, una o più volte coll' acqua, si spreme e si svapora il liquore in caldaie basse. Durante la svaporazione si separa una gran quantità di piretina, che si raccoglie alla superficie del liquore, e deesi togliere con una scumaruola. La soluzione bruna di acetato sodico si svapora ad un dato punto e si abbandona a sè stessa in luogo fresco, ove deposita de' cristalli. Si decanta l' acqua-madre e si concentra di nuovo, per farla una seconda volta cristallizzare. Continuando così, infin si ottiene un liquido bruno-nericcio, che non dà più cristalli, e che contiene, oltre l' acetato sodico, dell' estrattivo dell' aceto di legno, ed una combinazione di piretina e di soda. Il solo profitto che se ne può trarre, è di svaporare questo liquore a secchezza e di calcinare il residuo per ottenere la soda che contiene.

Si ridiscioglie il sale cristallizzato, e si fa cristallizzare una seconda volta, poi gli si fa sperimentare la fusione acquea, riscaldandolo dolcemente in caldaie di ghisa. Si rimuove la massa fino a che sia perfettamente secca, e si accresce il calore fino a che il sale diventa grigio per un principio di carbonizzazione. Si avanza quindi la temperatura co' maggiori riguardi, non cessando di rimuover la massa. Così operando si giunge a riscaldare il sale ad una temperatura in cui non si scompone ancora, ma alla quale le sostanze pirogenate che contiene vengon carbonizzate dall' influenza simultanea dell' aria e del calore. È vero che in questo caso una piccola quantità d' acido acetico é del pari distrutta; ma quando si opera con precauzione, questo inconveniente non è grave.

Si scioglie il sale carbonoso così ottenuto, si fa cristallizzare e si tratta coll' acido solforico l' acetato sodico precedentemente privato della sua acqua di cristallizzazione, e si ottiene l' acido acetico o immediatamente, o mercè la distillazione.

Per ottener l' acido senza ricorrere alla distillazione, si unisce l' acetato sodico bene sgocciolato, disseccato, ma non efflorito, con 35 per 100 del suo peso d' acido solforico di 1,83; si versa l' a-

cido tutto in un tratto sopra una parte dell' acetato, che si ricopre inseguito coll' altra parte, per evitare una perdita d'acido acetico trasportato dal calore che si emana dalla mescolanza. Il sale entra in fusione e si trasforma in solfato sodico, privo di acqua di cristallizzazione; questo sale prende la forma di polvere, mentre l' acido acetico si combina coll' acqua di cristallizzazione e produce l' acido acetico liquido concentrato. In questo caso si adopera un pò di meno d' acido che ne bisogna per iscomporre l' acetato (questa quantità sarebbe di 0,36 del suo peso), e si evita così la presenza dell' acido solforico nell' acido acetico. L' acido acetico concentrato si chiarifica prontamente; si decanta dal precipitato salino. In questo stato contiene circa 1 per 100 di solfato e 3,5 per 100 d' acetato sodico non iscomposto, a norma dello stato di disseccamento in cui trovavasi l' acetato, ed il grado di concentrazione dell' acido. La sua densità è di circa 1,08.

Se al contrario si vuole aver l' acido privo di sale, s' introduce l' acetato in un lambicco di rame, provveduto d' un refrigerante ordinario di stagno o di argento, e dopo di avervi versato sopra 0,36 del suo peso d' acido solforico concentrato si distilla la mescolanza a secchezza. Se il capitello ed il refrigerante sono di stagno, ottiensi un distillato alquanto torbido, avente l' apparenza d' un liquido in cui siasi versata una goccia di latte; perciò nelle fabbriche francesi si adoperano capitelli e refrigeranti di argento.

L' acido acetico così ottenuto è d' una densità di 1,05. È senza colore e d' un sapor fortemente acido, con infine un sapor d' olio pirogenato poco forte, ma sensibile. Si può privare di questo sapore mescolandolo con piccola quantità di carbone animale, e quando il carbone è stato precedentemente ben lavato, non v' è bisogno di distillar l' acido e basta il decantarlo.

Schwartz ha comunicato al governo svedese un metodo per purificar l' aceto di legno, che non differisce da quello di Morellat, se non che Schwartz fa arrostire il pirolegnato calcico, invece del sale sodico. Con ciò ottiensi il medesimo risultamento, ma con perdita maggiore di acido acetico distrutto. Ackermont ha provato che il metodo di Schwartz riesce anche meglio se prima di arrostire il pirolegnato calcico si mescola con grande eccesso d' idrato calcico.

Finalmente Pasch sembra di esser riuscito a risolvere il difficile problema di purificare l' aceto di legno in modo perfetto ed economico. Egli distilla l' acido pirolegnoso e nello stesso tempo lo concentra, passa il prodotto distillato per filtro, fatto come quello che Dumont adopera pel raffinamento dello zucchero, e ripieno di carbone ben calcinato di legno di betulla, bagnato prima dell' operazione con aceto già purificato. L' aceto così filtrato ha ancora odor di bruciato, che intieramente sparisce coll' aggiunta di piccolissima quantità di carbone animale, privo di fosfato calcico. I metodi semplici scoperti da Pasch, per concentrare l' acido senza precedente saturazione, e per privarlo d' una sostanza che contiene e che colorisce successivamente in rosso ed in bruno, le cipolle la carne e varie altre materie alimentari, sono ancor tenuti segreti dall' autore, e per conseguenza non si possono quì comunicare.

L' acido purificato può servire in tutte le occorrenze in cui adoperasi l' aceto; basta perciò allungarlo con sufficiente quantità di acqua. Ordinariamente ha un sapor acido più forte dell' aceto ottenuto con la fermentazione, anche quando tutti e due contengono la medesima quantità di acido reale; ciò dipende da che l' aceto ottenuto con la fermentazione contiene varî corpi organici combinati coll' acido che, senza nuocere alle sue qualità acide diminuisce la forza del sapor suo. Ordinariamente si aggiunge all' acido acetico allungato un poco di etere acetico e di zucchero caramelizzato od anche di vino, affin di dare a questo aceto un sapore analogo a quello che ottiensi con la fermentazione. Dopo di avere aggiunto all' aceto di legno degli aromi, per esempio, del dragoncello (*artemisia draeunculus*), è impossibile di distinguerlo dall' aceto fermentato similmente unito ad aromi.

Secondo Stoltze, il legno di tutte le specie di alberi, ben liscivato e privato della resina e delle sostanze solubili, dà la stessa quantità di liquido, ma questo contiene quantità diverse d' acido acetico. Tra le specie di legno ordinario il legno di betulla, e quello di faggio ne somministra dippiù ed il legno di pino dà meno di acido acetico. Lo specchietto seguente è estratto dai dati di Stoltze su questo soggetto. Nella prima colonna trovasi il nome degli alberi salvatici, la seconda colonna contiene le quantità d' acido pirolegnoso ottenute da 100 parti di legno; nella terza si trova la quantità di carbonato potassico saturata da un' oncia d' acido pirolegnoso, paragonato ad un buono aceto, 100 parti del quale saturano 6 2/3 parti di questo sale; la quarta e la quinta colonna fan conoscere le quantità d' olio empireumatico e di carbone prodotti da 100 parti di legno, preso quest' ultimo al massimo grado di secchezza.

Cento parti di legno seccato all' aria danno.	Acido pirolegnoso.	480 gr. del quale saturano tanto di K̇ C̈ in grammi.	Olio empireumatico.	Carbone.
Betulla, *Betula alba.* . .	45	55	8,60	24,4
Faggio, *Fagus sylvatica* .	44	54	9,55	24,6
Quercia, *Quercus robur* . .	43	50	9,06	26,2
Frassino, *Fraxinus excelsior*	46 8	44	8,80	22,1
Pioppo, *Populus alba* . .	45,8	39	8,05	23,4
Pruno salvatico, *Prunus padus*	45,75	37	10,35	21,6
Ginepro, *Juniperus communis*	45,8	29	10,73	22,7
Abete, *Pinus abies* . . .	41,2	29	13,70	21,2
Pino, *Pinus sylvestris* . .	42,4	28	11,80	21,5

L' acido pirolegnoso purificato è usitatissimo nelle arti, ed a tale oggetto non abbisogna di essere allo stesso grado di purezza di quando vuolsi farlo entrare nelle vivande. Si adopera per ottener varî preparati chimici de' quali si ha bisogno nelle fabbriche di tintorie ed in quelle delle tele stampate. Si usa pure per la fabbricazione del sal di Saturno; ma se non è perfettamente privo d'olio empireumatico, l' acetato piombico che si ottiene non è cristallizzabile, ma si effiorisce, e produce delle escrescenze in forma di cavolifiori. Secondo Colin si può ovviare a questo inconvenevole facendo bollire la soluzione con piccola quantità d' acido nitrico, che precipita una sostanza bruna, granosa e colora la soluzione in rosso. Trattandola poi col carbone in polvere, questa soluzione si scolora e somministra de' belli cristalli d' acetato piombico.

L' acido pirolegnoso impuro ha al massimo grado proprietà antiputride, la carne che vi si tiene immersa per qualche ora si dissecca all' aria senza imputridire; ma diventa dura e più coriacea, di maniera che questo modo di conservazione non può adoperarsi quando la carne dee servire per nutrimento. Un passo della Storia naturale di Plinio fa presumere che gli Egizi han profittato di questa proprietà dell'acido pirolegnoso per conservare le mummie. Nel descrivere la preparazione del catrame, questo autore dice, che in questa operazione si ottiene un liquido scorrevole come l'acqua, conosciuto in Siria col nome di cedrium, e dotato d'una tale virtù che i cadaveri che vi s'immergevano non più si putrefacevano (1). In questi ultimi tempi si è anche provato che l' acido pirolegnoso ha la proprietà d'opporsi alla putrefazione che si manifesta ne' casi di cangrena e di prevenire così il cattivo odore che ne risulta.

2. *Spirito di legno*, *etere pirolegnoso*, *spirito pirossilico*, *spirito pirolegnoso*. Allorchè si rettifica in grande il liquore acido ottenuto con la distillazione secca del legno, nel principio passa un liquido giallo, più leggiero dell' acqua e di odore etereo, ma simultaneamente empireumatico. Questo liquido è principalmente formato dell' etere d' un alcool particolare, d' una pirelaina volatile, d' una materia colorante gialla degna di nota e d' una piccola quantità d' acetato ammonico. L' alcool particolare è stato scoverto nel 1812 da Taylor, e si è per lungo tempo adoperato come combustibile per le lampane a spirito di vino; sol 10 anni dopo è stato da lui descritto come un corpo nuovo. — L' etere è stato scoperto inseguito da Reichenbach nel catrame liquido che nell' atto della preparazione dell' acido pirolegnoso, accompagna quest' acido. Quest' etere al quale Reichenbach ha dato il nome di mesite e che ha considerato come identico con lo spirito acetico o acetona, è rispetto all' alcool ciò che l' acetato d' ossido d' etilo è rispetto all' alcool vinoso. Constituisce la maggior parte delle materie volatili a questo modo ottenute. Per conse-

(1) Il passo è il seguente (Hist. nat. lib. XVI, cap. XI). « Pix liquida in Europa e teda (pinus sylvestris) coquitur, navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum ejus concisum, furnis undique igne extra circumdato, fervet; primus sudor, aquae modo, fluit canali; hoc in Syria cedrium vocatur cui tanta est vis, ut in Ægypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur. »

guenza, se si concentra il prodotto della distillazione, sottomettendolo ad una rettificazione frazionata ed introducendovi del cloruro calcico, il liquore ben presto si separa in due strati; quando il cloruro calcico ha cessato d'agire, lo strato superiore è formato d'una soluzione d'una picciolissima quantità di questo sale nel mesite, e lo strato inferiore d'una soluzione concentrata del sale nello spirito legnoso ed in una certa quantità di acqua. La soluzione mesitica contiene inoltre l'olio volatile e la materia colorante gialla.

Trattato coll'idrato calcico, il mesite si altera esattamente come l'acetato d'ossido d'etile; ottiensi dell'acetato calcico ed il nuovo alcool, e questa circostanza spiega perchè l'alcool è stato scoverto più presto dell'etere. Avvegnachè si sottometteva il prodotto grezzo a ripetute distillazioni, per iscolorarlo e per privarlo della maggior parte delle materie empireumatiche. Ma la presenza dell'alcool nel mesite, per effetto dell'imperfezione del metodo di depurazione, spiega da un'altra parte, le indicazioni contraddittorie su le proprietà e su la composizione di questo corpo spiritoso, poichè gli uni avevano esaminato l'alcool puro, gli altri l'alcool imbrattato di mesite. È stato in diverse epoche esaminato da Colin, Vauquelin, Macaire e Marcet, L. Gmelin, Liebig, e finalmente da Dumas e Peligot. Le ricerche de' due ultimi chimici sull'alcool legnoso e gli eteri che produce, appartengono ai più belli lavori che sieno stati eseguiti in questa parte della chimica, e l'esattezza de' risultamenti ai quali son giunti è stata inseguito confermata da altri chimici.

Nella fabbrica d'aceto stabilita da Pasch a Stockolm, si adopera il metodo seguente, per estrarre lo spirito legnoso dall'acido pirolegnoso. Si rettifica l'acido pirolegnoso grezzo raccogliendo a parte il liquore più volatile che si sviluppa il primo, per tutto quel tempo che l'odore indica ancora la presenza del mesite o di spirito. Non può adoperarsi per questo uso l'areometro, perchè il liquore di che si tratta è accompagnato d'acido acetico, d'acetato ammonico e dalla materia colorante gialla, ciò che fa che contiene ancora molto spirito quando stilla quasi così difficilmente come l'acqua. Il prodotto della distillazione ha, sopratutto al principio, un color giallo, e, scorrendo non forma filetto continuato, ma si divide; a poco a poco l'odore etereo ed il colore diminuiscono ed i filetti si confondono in un solo. Allora rimane poco spirito, e si cambia recipiente. 100 misure dello spirito grezzo così preparato si mischiano e si agitano diligentemente con 8 misure d'idrato calcico secco e polveroso che si son precedentemente ridotte in densa poltiglia coll'acqua. Lo spirito chiarificato, di nuovo si decanta: il deposito è divenuto giallo carico e si è combinato con gran parte di olio resifinicato e di materia colorante gialla. Si sottopone lo spirito ad una novella distillazione e si conducono i vapori a traverso d'un vaso particolare contenente dell'idrato calcico, ridotto in 8 misure di poltiglia con lo spirito legnoso rettificato. Alla temperatura avanzata che questo vaso acquista durante la distillazione, il mesite non ancora scacciato si scompone quasi compiutamente, e ciò che rimane della materia forma coll'idrato una massa nera, analoga alla pece, che, quando non si è trattato lo spirito coll'idrato calcico prima della distillazione, si produce in quantità tanto grande che

ostruisce il passaggio ai vapori dello spirito. Il prodotto che distilla prima che l' idrato calcico abbia acquistato una temperatura elevata, consiste principalmente in mesite non iscomposto, che si raccoglie a parte, fino a che il liquido che distilla possa mescolarsi in ogni proporzione coll' acqua, senza che separi mesite. Allora si continua la distillazione per tutto il tempo che il prodotto contiene ancora dello spirito: verso la fine diventa latticinoso. Se si raccoglie allora separatamente, deposita a poco a poco un olio giallo e si chiarifica.

Lo spirito ottenuto ha ancora una parte tinta gialla. Si agita con metà altrettanto di calce che se ne era adoperata per lo spirito grezzo e si distilla, dopo di aver posto nel vaso intermedio, la stessa quantità d' idrato calcico, di quella dell' operazione precedente. Si raccoglie separatamente il mesite che passa il primo e si continua la distillazione fino a che il peso specifico del prodotto sia giunto a 0,900. Il residuo nell' ordigno si tratta poi come lo spirito grezzo.

Con questa seconda distillazione, lo spirito diventa quasi senza colore, ma è acidissimo e col tempo ingiallisce. Si fa passare mercè d' un filtro Dumont a traverso del carbone di betulla ben preparato e ridotto in polvere fina; si continua questa filtrazione fino a che il liquido che passa incomincia ad arrossire la carta di tornasole. Lo spirito filtrato non ritorna più giallo, rimane senza colore, ma ha ancora un odor di bruciato, contiene dell' ammoniaca e delle materie cedute dal carbone. Gli si toglie l'odore, agitandolo coll' olio, in seguito si mescola con una piccola quantità di soluzione concentrata di allume; questo ritiene l' ammoniaca e produce un precipitato d' allumina, la quale trascina le ultime vestigia della materia odorante, lo spirito chiarificato si rettifica, quindi è puro. Contiene però ancora dell' acqua, di cui si priva, come l' alcool col cloruro calcico. Kane prescrive di saturar lo spirito che ha ancora odore empireumatico, col cloruro calcico, e di distillare questa soluzione a bagno-maria fino a secchezza, con questo mezzo una porzione dello spirito legnoso si svolge con la materia odorante, e nella storta rimane una combinazione solida di cloruro calcico e di spirito legnoso. Mista a piccola quantità di acqua, questa combinazione abbandona lo spirito legnoso, ed in questo modo ottiensi un prodotto distillato perfettamente privo di materie straniere.

Spirito legnoso, *alcool legnoso*. S' indica con questo nome il prodotto purificato ed anidro, conservando al prodotto acquoso o grezzo la denominazione di spirito pirolegnoso. Lo spirito legnoso ha le seguenti proprietà: è senza colore, fluido, d' odore etereo-alcoolico. Il suo sapore rassomiglia a quello dell' alcool vinoso, ma è più abbruciante. Il suo peso specifico è di 0,798 a 20°. Secondo Dumas bolle a 66°,5 sotto la pressione di 0^m, 761; secondo Kane bolle a 60°. A 14° il suo vapore fa equilibrio ad una colonna di mercurio di 0^m, 083 di altezza. Il suo vapore ha un peso specifico di 1,12. Rassomiglia talmente all' alcool vinoso, che si possono predire la maggior parte delle sue proprietà *a priori*. Brucia con fiamma azzurra; se non è stato perfettamente purificato produce una fiamma rossiccia. Posto a contatto col platino incandescente, soffre una combustione len-

ta, se si fa giungere sul platino molto diviso, questo si riscalda fino al rosso. Se se n' impregna il platino e si mette sotto una campana in cui l' aria può rinnovarsi, esso si ossida come l' alcool vinoso; ma mentre che nell' ossidazione di quest' ultimo, formasi principalmente dell' acido acetico e dell' acetale; lo spirito legnoso produce principalmente dell' acido formico e del formale; ma quest' ossidazione non si opera ad un bel circa con la medesima rapidità che per l' alcool vinoso. Secondo Dumas e Pelligot, lo spirito legnoso allorchè è quasi puro, è difficilissimo a distillare, anche a bagno-maria a cagion de' salti continuati che soffre, sia che il liquido si trovi solo nella storta, o che siavi nel medesimo tempo della calce viva. Le rettificazioni sarebbon dunque per così dire impraticabili, quando lo spirito di legno si avvicina al suo stato di purezza, se non si avesse l' avvertenza di mettere nella storta 30 o 40 grammi di mercurio. Questo corpo regolarizzando la distribuzione del calore, non fa succedere que' salti, il bollimento diventa uniforme e la distillazione facile. Si unisce in tutte le proporzioni all' acqua, all' alcool, all' etere. Scioglie piccola quantità di solfo e di fosforo. Con gli acidi concentrati forma degli eteri, che saranno descritti in appresso. Co' corpi ossidanti e co' corpi alogeni, dà in parte i medesimi prodotti dell' alcool vinoso, in parte prodotti diversi, ma sempre analoghi a quelli di quest' alcool. Gl' idrati degli alcali vi si sciolgono. Queste dissoluzioni si comportano come quelle che somministra l' alcool, e vi si forma un corpo resinoso giallo. Lo spirito di legno agisce su taluni sali come dissolvente, a modo dell' alcool; altri sali vi sono insolubili. Scioglie quasi gli stessi sali dell' alcool e con varî di questi si combina, in guisa di acqua di cristallizzazione. Scioglie moltissime materie vegetali, per esempio, le resine, gli olii volatili, lo zucchero, ec., comportandosi sempre quasi come l' alcool, con la differenza che è più di questo atto a sciogliere i sali, e meno di questo a sciogliere le resine, come Dumas e Peligot credono di avere osservato. Secondo questi chimici è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	37,7	1	37,96
Idrogeno	12,5	4	12,39
Ossigeno	49,8	1	49,65

$= CH^4 + O$. L'atomo semplice pesa 201,392 e l'atomo doppio 402,484. La maniera più semplice di riguardare la sua composizione è di considerarlo come formato di

1 vol. gas carburo idrico, CH^4,	= 1,1180
1 vol. gas ossigeno	= 1,1026
2 vol. spirito legnoso senza condensazione	= 2,2206

Dietro ciò 1 volume pesa 1,1103, o quasi quanto il peso diretto. In conseguenza sta al gas delle paludi, come l'aldeide al gas oliofacente.

Per compruovare il suo peso atomistico si è adoperata una combinazione cristallizzabile che forma con la barite anidra. Allorchè si bagna questa allo stato puro ed anidro, con lo spirito legnoso assoluto, si emana calore e formasi una combinazione che si scioglie in tale abbondanza nel liquor caldo, che cristallizza col raffreddamento in aghi di lucentezza setacea. Questi cristalli non possono disseccarsi se non nel vòto su l'acido solforico, mentre l'umidità dell'aria li scompone all'istante in idrato ed in ispirito legnoso. Il meglio è perciò di svaporare la soluzione calda nel vòto fino a secchezza: allora la combinazione rimane in massa cristallina. Secondo l'analisi di Dumas e Peligot, è composta di:

Barite	29,6
Spirito legnoso	70,4

Da ciò si deduce un peso atomistico di 227,58, la differenza del quale col precedente può benissimo ritenersi come dipendente dalla difficoltà d'ottenere un preparato di questa spezie in istato di purezza conveniente per l'analisi. Allorchè si sottomette questa combinazione alla distillazione secca mercè d'un dolce calore, stilla una quantità non ancora determinata di spirito legnoso senza alterazione, mentre che la base ne ritiene un'altra parte con affinità tanto grande che non si separa se non ad una temperatura sufficiente per iscomporsi. La combinazione allora incomincia col fondersi, quindi si carbonizza svolgendo un prodotto oleaceo; la barite ritiene l'acido carbonico. Allorchè si espone questa combinazione alcoolica a contatto dell'aria, ne assorbe l'acqua e contemporaneamente ossigeno, di maniera che la massa si abbruna per effetto della formazione del corpo resinoso superiormente descritto.

La combinazione del cloruro calcico, della quale si è fatta menzione trattando de' metodi di depurazione, offre un altro mezzo di compruovare il peso atomistico. Allorchè si scioglie del cloruro calcico nello spirito legnoso e si mettono de' pezzetti puri di questo sale nella soluzione, questi a poco a poco ricopronsi di cristalli prismatici che sono una combinazione di cloruro calcico con lo spirito di legno, funzionante come acqua di cristallizzazione. La quantità di alcool contenuta in questi cristalli non è stata determinata. Ma se formasi a caldo una soluzione saturata di cloruro calcico nello spirito legnoso, e si svapori in ordigno distillatorio al calor del bagno-maria, fino a che non più se ne separi a questa temperatura lo spirito legnoso, riman similmente una combinazion cristallina la quale, secondo l'analisi di Kane, è formata di:

Cloruro calcico	53,565
Spirito legnoso	46,435

1 atomo di questo cloruro vi è combinato con 805,95 di spirito legnoso; ora, $\frac{805,95}{4} = 201,438$.

Lo spirito legnoso si distingue dall'alcool vinoso, perchè, se di

quest' ultimo C^2H^6O, si sottrae 1 atomo semplice d' elaile, CH^2, rimane 1 atomo del primo, $CH^4 + O$; e ciò che lo distingue dall'aldeide, è che 1 atomo di questo, $C^2H^4 + O$, meno 1 atomo di carbonio, uguaglia 1 atomo di spirito legnoso. Il confronto di questi tre liquidi, che han tra loro tanta anologia, dà:

$C^2H^6 + O$	alcool vinoso
$C^2H^4 + O$	aldeide
$CH^4 + O$	spirito legnoso.

Farò in appresso conoscere ancora alcuni altri composti somiglianti. Lo spirito legnoso, ossidandosi all' aria, dà dell'acido formico e dell' acqua. Questi prodotti risultano dalla combinazione di 1 atomo doppio di spirito legnoso con 4 atomi d' ossigeno. Infatto, $2 (CH^4 + O) + 4O = C^2H^2O^3 + 3H_2O$.

Quantunque la teorica testè esposta spieghi la composizione dello spirito legnoso in modo semplice e simultaneamente conforme ai fenomeni osservati, Dumas e Peligot ne ammetton nondimeno un'altra, senza tuttavia combatter la prima. Conformemente alla loro teorica dell' alcool vinoso e dell' ossido d' etile, considerano, anche l' alcool legnoso e l' etere che ne risulta, come combinazioni di un carburo idrico, C^2H^4, suscettivo d' unirsi con 2 atomi di acqua per formare lo spirito di legno, e con 1 atomo di acqua per produrre l' etere dello spirito legnoso. A questo carburo idrico, il quale è precisamente ciò che noi intendiamo per 1 atomo doppio d' elaile, eglino danno il nome di *metilene* (da μεθυ vino, e ὕλη, che in senso figurato significa legno, ma che si può tradurre anche in convenevol modo per *materia*). Dietro ciò lo spirito legnoso dee ricevere il nome di *bi-idrato* di *metilene* e rappresentarsi con la formola $C^2H^4 + 2H_2O$. Secondo questi chimici vi sono tre modificazioni di CH^2: la prima, CH^2, è il gas oliofacente; la seconda C^2H^4 il metilene; e la terza C^4H^8 l' eterolo; i due ultimi formano gli eteri e gli alcooli. Io non credo che colui che ha studiato le combinazioni precedenti dietro la teorica che ho preferito, trovi che siavi da sostituir quella di Dumas; ma credo dover richiamare l' attenzione di coloro che ammettono ancora quest' ultima teorica su la combinazione cristallizzata di spirito legnoso e di barite, e su la maniera con cui questa combinazione si comporta quando si riscalda in vaso distillatorio. Se si ammette che la vera composizione dello spirito legnoso è $C^2H^4 + 2H_2O$, il suo atomo dee pesare 402,484. Or un atomo di barite non combinandosi che con la metà di questa quantità, fa d' uopo che la combinazione contenga 2 atomi di barite ed 1 atomo di bi-idrato di metilene; questo contiene 2 atomi di acqua, per la quale la barite ha una affinità la cui energia supera tutte le affinità sulle quali poggia la composizione del bi-idrato; intanto la barite non toglie questi 2 atomi di acqua, non separa il metilene nè allo stato libero, nè allo stato di mono-idrato de' chimici francesi (etere), ma fa svolgere una porzione del bi-idrato senza alterazione, e non si oppone alla scomposizione dell' acqua, nell' altra porzione, ad una temperatura più avanzata. Questi fatti confutano la teorica di Dumas su la composizione degli eteri

e degli alcooli. Avvegnachè secondo questa teorica dovrebbesi necessariamente prodarre dell' idrato baritico e del metilene, od almeno del monoidrato di metilene, poichè Dumas indica che l' uno e l' altro possono esistere allo stato isolato, e non sono soltanto volatili, ma anche gassosi. La sola idea d' una combinazione della barite anidra col bi-idrato d' un altro corpo, avrebbe già dovuto far rigettare questa teorica.

Lo spirito legnoso si è per varî usi tecnici adoperato. Può servir come combustibile nelle lampane a spirito, ma dà meno calore dell'alcool vinoso e si svapora più rapidamente. Come scioglie perfettamente le resine può convenire nella fabbricazione delle vernici; ma la sua grande volatilità si oppone a servirsene col medesimo vantaggio dell'alcool vinoso, per pulire i mobili. In Inghilterra si è ugualmente tentato come inebbriante senza arrecare incomodo. Non è stato ancora applicato alla medicina.

Per tutto quello che segue adopereremo la nomenclatura di Dumas e Peligot. Gli acidi concentrati esercitano su lo spirito legnoso una forza catalitica, mercè della quale si riduce in acqua ed in etere legnoso. Questo è l' ossido d' un radicale, che io denomino *metile*, e per conseguenza dee ricevere il nome di *ossido metilico*.

Influenza catalitica degli acidi su lo spirito d' aceto, e prodotti che ne risultano.

Ossido di metile, etere legnoso, monoidrato di metilene. Allorchè si unisce una parte di spirito legnoso anidro con 4 parti di acido solforico sommamente concentrato, e si riscalda la mescolanza, questa tosto entra in ebollizione e svolge un gas che non si condensa nel recipiente, ma che dopo l'eliminazione compiuta dell' aria atmosferica, deesi raccogliere sul mercurio, perchè è solubile nell' acqua. Questo gas è l' ossido di metile. A misura che l' operazione continua formansi de' prodotti d' una catalisi più avanzata; a poco a poco l'acido diventa giallo, bruno, ed infin nero, ma senza addensarsi, nè fare schiuma, come avviene quando si tratta allo stesso modo l'alcool ordinario. Una piccola quantità di spirito di legno passa senza scomposizione e si condensa nel recipiente, che per tal motivo dee esser mantenuto freddo. Quando l' acido incomincia a colorirsi, si svolge simultaneamente una piccola quantità d' acido carbonico e di acido solforoso, i quali si uniscono all' ossido di metile. Per iscacciar questi corpi, si mettono nella mescolanza de' pezzetti d' idrato potassico che vi si lasciano fino a che il volume del gas non diminuisce. Si può anche far passare il gas a traverso d' una canna ripiena d' idrato potassico grossamente polverizzato; ma allora la canna facilmente s'ostruisce.

Il gas ossido di metile è senza colore, di odore etereo, non si condensa a 16°; ha un peso specifico di 1,617 e brucia con fiamma somigliante a quella dell' alcool ordinario. L' acqua ne scioglie 37 volumi a 18°, prende allora un odore etereo ed un sapore impepato. L' alcool vinoso, come l' alcool legnoso, lo scioglie anche in più gran quantità. L' acido solforico ne assorbe del pari molto; ma l'ab-

bandona quando si allunga coll' acqua. Le sue altre proprietà non sono ancora conosciute. Secondo l' analisi di Dumas e Peligot è composto nel modo seguente:

	Atomi.	Centesimi.
Carbonio	2	52,650
Idrogeno	6	12,896
Ossigeno	1	34,454

Peso atomistico = 290,314. Paragonando questa composizione con quella dell' alcool vinoso, si trova che questi corpi non han soltanto la medesima composizione sopra 100 parti, ma anche lo stesso peso atomistico e lo stesso peso specifico allo stato di gas. Per conseguenza questi corpi, dotati di proprietà così diverse, son perfettamente isomerici. L' uno e l' altro sono ossidi d' un radicale composto di CH^3, e contengono 2 volumi di radicale ed 1 volume d' ossigeno condensati in 2 volumi. Questa quistione non potevasi decidere per l' alcool, perchè non si conosce veruna combinazione del suo radicale con corpo diverso dall' ossigeno. Non è lo stesso per l' ossido di metile, perchè il metilene si combina col cloro, ed il suo peso specifico può determinarsi in questa combinazione, come più avanti vedremo. Secondo questo peso specifico, il metilene è composto di:

1 vol. vapor di carbonio	= 0,8428
3 vol. di gas idrogeno	= 0,2564
Condensati in 1 vol. di gas metilene	= 1,0492
1/2 vol. gas ossigeno	= 0,5513
Condensati in 1 vol. d' ossido di metile	= 1,6005

Metile, $\frac{2}{6}$ M. Non è stato isolato. Il suo atomo pesa 130,314.

L' ossido di metile si combina con gli ossiacidi, e produce con questo mezzo degli eteri particolari, cambia il suo ossigeno contro i corpi alogeni, donde risultan parimenti degli eteri, ed in questo rassomiglia perfettamente all' ossido d' etile; ma l' ossido di metile forma combinazioni neutre con varî acidi, che non producono sali corrispondenti coll' ossido d' etile.

Come gli ossidi d' etile e di metile allo stato isolato son privi di proprietà basiche, sebben potessero unirsi agli acidi, e non si separano se non difficilmente e con lentezza da queste combinazioni, Couerbe ammette che il corpo combinato con gli acidi, non è etere ma un corpo perfettamente isomerico coll' etere. Quest' idea non ha destato molta attenzione, ma forse merita di non esser trascurata. Or ora conosceremo una combinazione neutra ed una combinazione acida dell' ossido di metile coll' acido solforico; ma ho testè detto che l' acido solforico concentrato assorbe il gas ossido di metile e vi si combina, ma che l' acqua separa di nuovo il gas assorbito. Per conseguenza non si è formato solfato metilico nell' acido solforico saturato d' ossido di metile, l' acido ha soltanto condensato il gas come un corpo disciolto, che l' acqua scaccia di nuovo. Sarebbe difficile di

comprendere questo fenomeno, se l'ossido metilico gassoso fosse lo stesso corpo dell'ossido basico nel solfato metilico.

Solfato metilico, solfato di metilene, $\frac{1}{6}$ Ṁ S̈. Per ottenere questa combinazione, si distilla 1 parte di spirito di legno con 8 a 10 parti di acido solforico concentrato. Subito che incomincia la ebollizione vedesi sviluppare un liquor denso, oleaceo, con un altro liquore più fluido. Immediatamente il liquore oleaceo diventa abbondantissimo, e, quando la distillazione è terminata, la quantità di questo liquido è almeno uguale alla quantità di spirito di legno adoperato; la mescolanza acida deesi distillare lentamente, ma con sostenuta ebollizione. Allorchè si prende questa precauzione si può spingere il fuoco senza timore alla fine della distillazione, chè non v'è gonfiamento.

Il liquido ottenuto si agita prima coll'acqua fredda, per privarlo dello spirito di legno e degli acidi solforico e solforoso. Quindi gli si toglie l'acqua gittandovi de' pezzetti di cloruro calcico fuso; poi si distilla a varie riprese su la calce o su la barite anidra, che ne separa le ultime vestigia di acido solforico. Finalmente si mette nel vòto sull'acido solforico, per iscacciarne intieramente l'acqua, lo spirito di legno e l'acido solforoso. Il prodotto oleaceo che rimane dopo questi ultimi trattamenti è senza colore, d'odore agliaceo, d'una densità 1,324 a 22° c. Bolle a 188°, sotto la pressione di 0,761 senza alterazione. Il peso specifico del suo vapore è di 4,565. È scomposto lentamente dall'acqua fredda e rapidissimamente dall'acqua bollente. La metà dell'ossido di metile si trasforma in ispirito di legno e si trova sostituito dall'acqua, e si ottiene del bisolfato metilico, o più esattamente, un sale doppio di acqua e di ossido di metile, che si scioglie all'istante nell'acqua. Le basi anidre non vi hanno azione, ma i loro idrati trasformano la metà dell'ossido di metile in ispirito di legno e si combinano coll'acido solforico e coll'altra metà per formar de'sali doppî. Il solfato di metilene presenta delle proprietà degne di nota, in quanto che permettono di produrre col suo mezzo tutte le combinazioni analoghe di metilene. Riscaldato, per esempio, col sal marino fuso, forma solfato di soda ed idroclorato di metilene gassoso che si sviluppa. Distillandolo con sali inorganici, ad altri acidi, produconsi analoghi scambî. Il solfato metilico è composto di 59,07 d'ossido di metilene e di 40,93 di acido solforico, il che corrisponde ad 1 atomo de' due. Il suo atomo pesa 491,474. Il suo vapore è formato di:

1 vol. d'acido solforico (1)	= 2,7629
1 vol. di gas ossido di metilene	= 1,6005
Condensati in 1 vol. di solfato di metilene	= 4,3634

(1) Il peso specifico del vapore di acido solforico può esser verificato nel modo seguente:

1 vol. di vapor di solfo	= 2,2189
3 vol. di gas ossigeno	= 3,3078
Condensati in 2 volumi	= 5,5258

Per conseguenza 1 volume pesa 2,7629.

Questo risultamento s' accorda benissimo con l' esperienza.

Bi-solfato metilico, bisolfato di metilene, acido solfo-metilico, $\dot{M}\dddot{S} + \dot{H}_2\dddot{S}$. Ottiensi più facilmente col metodo testè descritto, mescolando 2 parti di acido solforico concentrato ed 1 parte di spirito di legno. Si emana molto calore, quindi si fa svaporare con diligenza; talvolta il sale acido cristallizza inseguito del semplice raffreddamento. Si mescola il liquore acido coll' acqua, si neutralizza col carbonato di barite ed alla fine coll' idrato baritico, che deesi aggiungere in leggiero eccesso, e poi separarlo col gas acido carbonico. Si filtra il liquore e si svapora a bagno-maria finchè comincia a produrre cristalli su gli orli. Finalmente si fa svaporare ancora nella campana d' evaporazione su l' acido solforico. Con questo mezzo il sale gradatamente cristallizza. Si scioglie il sale puro nell' acqua, vi si aggiunge a poco a poco d' acido solforico tanto da precipitar la barite esattamente. Cento parti del sale esigono 12 parti d' acido solforico concentrato, che bisogna allungare coll' acqua. Si filtra, e si svapora il liquore nel vòto. Allorchè ha acquistato lo stato sciropposo, il bisolfato metilico cristallizza in aghi bianchi. Questo corpo è alterabilissimo. Nel vòto sollecitamente si distrugge, formando del gas solforoso. È acidissimo, si scioglie facilmente nell' acqua, meno nell' alcool. Forma sali doppî con tutte le basi minerali. Questi sali son tutti solubili, e contengono dell' acqua di cristallizzazione, che perdono nel vòto. Parecchi son deliquescenti. Allorchè si sottomettono alla distillazione secca, si scompongono; si sviluppa del solfato metilico ed il solfato dell' altra base rimane. Si scompone però sempre una piccola quantità di solfato metilico, con isviluppo d' acido solforoso, d' acido carbonico e di acqua. Il miglior modo di preparare i sali doppî è quello di scomporre il sale baritico con convenienti quantità de' solfati di altre basi.

Solfato metilo-potassico, $\dot{M}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + \dot{H}_2$. Cristallizza in tavole romboidali, di lucentezza iridiscente che si unettano all' aria e contengono 6 per 100 di acqua.

Solfato metilo-ammoniacale, $\dot{M}\dddot{S} + N_2H_8{}^3\dddot{S}$. Formasi quando si dirige una corrente d' ammoniaca secca nel solfato metilico neutro, oppure quando si tratta questo sale coll' ammoniaca liquida. Agitando i due corpi, v' ha una delle più vive azioni, e la mescolanza può uscir fuori del vaso. Il liquido, mescolabile intieramente all' acqua, che rimane dopo la reazione, svaporato nel vòto secco, somministra una cristallizzazione del solfato metilico ammoniacale di singolare bellezza. Sventuratamente questo corpo è deliquescente, ed è perciò difficile di conservarlo. Ma i cristalli si riproducono a piacere e sempre di gran volume, svaporando i liquori nel vòto secco per alcune ore. Secondo Dumas e Peligot questo sale contiene 1 atomo di acqua di meno per poterlo considerare come un sale ammonico, di maniera che deesi riguardare come composto d' un atomo di solfato metilico e di un atomo di solfato ammoniacale anidro (v. t. IV *sali d'ammoniaca*) come lo indica la formola riferita. L' emanazione poco comune di calore che avviene nel prodursi questo sale, ha indotto i chimici citati a considerarlo come una combinazione d' amide, composta secondo la formola $\dot{M}\dddot{S} + \dot{S}N_2H_4{}^2$, cioè come una combinazione di sol-

fato metilico e d' un solfito d' amide con 1 atomo di acqua di cristallizzazione. Perciò denominano questo sale *solfometilene* per analogia coll' ossametane. È stato effettivamente inseguito scoverto un solfuro d' amide da Forchhammer, che ha fatto vedere che nella condensazione del gas acido solforoso anidro col gas ammoniaco secco, operasi una scomposizione reciproca con la quale 2 atomi di gas acido solforoso e 2 atomi doppî d' ammoniaca producono 1 atomo di *solfato ammonico* ed 1 atomo di *solfamide* $= K\cdot_2H_2{}^4\overset{\cdot\cdot\cdot}{S} + S\,N_2H_2{}^2$. Ma non si conosce ancora solfito d' amide simile a quello che entra nella formola ipotetica di Dumas e Peligot, di maniera che non v' ha ragione alcuna per ammettere la composizione rappresentata da questa formola. Come d' altronde le combinazioni di etere e d' amide conosciute finora non contengono punto acqua e non si sciolgono in questo liquido, l' ipotesi che ora raccoglie maggiori probabilità consiste in considerare il sale come un sale doppio ammoniacale. Il sale doppio ammonico che dovrebbe prodursi per la scomposizione del sale baritico, non è stato ancora esaminato.

Solfato metile-baritico, $\dot{M}\dddot{S} + \dot{B}a\dddot{S} + 2\dot{H}_2$. La soluzione cristallizza fino all' ultima goccia in belle lamine quadrate, che effioriscono all' aria, e sottoposte all' azione del calore derepitano senza fondere. È composto di 31,3 di solfato metilico, 58,8 di solfato baritico, e 9,9 di acqua.

Il *sale calcico* cristallizza in ottaedri, è dcliquescente e non contiene acqua.

Il *sale piombico* cristallizza, in lunghi prismi che contengono 4 1/2 per 100 o 1 atomo di acqua di cristallizzazione, e si umettano all' aria. Talvolta cristallizza con 2 atomi di acqua ed è allora isomorfo col sale baritico.

I descritti sali sono i soli che finora si conoscono.

Acido isometionico. Allorchè si fa a poco a poco assorbire, il vapor d' acido solforico anidro dallo spirito di legno anidro ed esposto ad un freddo artificiale, che si allunga poi il liquore coll'acqua, e dopo di averlo saturato con la barite, si mette nella campana di evaporazione su l' acido solforico, cristallizza in lunghi prismi romboidali, troncati obbliquamente alle estremità, un sale baritico il quale, secondo Dumas e Peligot, ha la medesima composizione del solfato metilo baritico, ma le cui proprietà son differentissime. Deesi per conseguenza presumere che contenga dell' *iposolfato di perossido metilico*, come l'acido isetionico prodotto della stessa maniera. Ma questo corpo non è stato molto esaminato. Dirigendo al contrario del gas ossido metilico nell' acido solforico anidro, fino a che ne sia saturato, ottiensi direttamente del solfato metilico, secondo le sperienze di Regnault.

Nitrato metilico, $\dot{M}\,N_2O^5$, nitrato di metilene. Nella serie dell' alcool, non v' è combinazione corrispondente a questa. Non può ottenersi con la diretta azione dell' acido nitrico su lo spirito di legno; questo non presenta nulla degno di nota, se non verso la fine dell'operazione, in cui appariscono alcuni vapori rossi, ed una certa quantità di acido formico. L' azione dell' acido è più chimica che catalitica. Ottiensi al contrario benissimo il nitrato metilico trattando il

nitrato di potassa con una mescolanza di spirito di legno e di acido solforico. L'ordigno è composto d'una grande storta tubolata, d'un recipiente tubolato, comunicante con una boccia che contiene dell'acqua salata, e circondata d'una mescolanza refrigerante; finalmente d'un cannello alto per condurre i gas in un camino. Nella storta si mettono 50 grammi di nitro in polvere, e vi si aggiunge una mescolanza fatta immediatamente da 100 grammi d'acido solforico e 50 grammi di spirito di legno. La reazione favorita dalla temperatura iniziale di questa mescolanza incomincia immediatamente e si compie di per sè stessa senza aiuto di calore. Veggonsi pochi vapori rossi nell'ordigno; formasi al contrario molto vapore etereo, che in parte si condensa nel recipiente, in parte nella boccia raffreddata. Quando è terminata la reazione, si versa il liquore dal recipiente nella boccia, ed ottiensi così al fondo di questa uno strato denso e senza colore del nuovo etere. Per purificarlo fa d'uopo decantarlo, poi distillarlo a varie riprese sopra una mescolanza di massicot e di cloruro di calcio. La distillazione può eseguirsi in un bagno d'acqua bollente. La mescolanza superiormente indicata somministra almeno 50 grammi del nuovo composto. Questo prodotto non è ancora puro e contiene evidentemente due eteri diversi. Infatto, quando si distilla, il punto di ebollizione ch'è in sulle prime a 60°, a poco a poco s'innalza a 66° e vi si mantiene senza altre variazioni. Il prodotto che distilla tra 60° e 63° è stato poco studiato; esala distintissimo odore idrocianico. Rispetto al liquido che bolle a 66°, è il più abbondante ed evidentemente il più puro: è il nitrato metilico. — Questo corpo è senza colore, d'una densità di 1,182 alla temperatura di 22°. Esala odor debole ed etereo. È perfettamente neutro, brucia in un tratto e con fiamma gialla. La densità del suo vapore è di 2,64. Sarebbe pericoloso di determinare questa densità, se la temperatura dell'ordigno superasse molto quella di 100°, ma si può facilmente ovviare a questo inconveniente. Il suo vapore riscaldato fino a 150° o posto a contatto con un corpo in combustione, arde con violenta esplosione. Quest'etere è poco solubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nello spirito di legno e nello spirito di vino. A freddo gli alcali non v'hanno azione che difficilmente; ma a mite calore una soluzione alcoolica di potassa opera con molta rapidità, e formasi del nitro e dello spirito di legno. Il suo vapore ha potuto essere analizzato senza pericolo con la combustione mercè l'ossido rameico. È composto di 29,99 d'ossido metilico e di 70,01 d'acido nitrico. Il suo vapore è formato di:

1 vol. acido nitrico (1)	= 3,7325
1 vol. ossido metilico	= 1,6001
2 vol. di nitrato metilico	= 5,3326

(1) Il peso specifico dell'acido nitrico può verificarsi col calcolo seguente:

2 vol. gas azoto	= 1,952
5 vol. gas ossigeno	= 5,513
2 vol. acido nitrico	= 7,465

Per conseguenza 1 volume pesa 3,7325

Per consequenza 1 volume che pesa 2,6613, ciò che si avvicina moltissimo al risultamento dell' esperienza.

Non si conoscono ancora combinazioni con gli acidi *fosforico* ed *arsenico*.

Il *carbonato metilico* non è stato ancora isolato. Dumas e Peligot han trovato che esiste in combinazione con altri corpi. Eglino hanno ottenuto il *carbonato metile-potassico*, $\dot{M}\ddot{C} + \dot{K}\ddot{C}$, sottomettendo lo spirito di legno al medesimo trattamento di quello al quale si sottomette lo spirito di vino per ottenere la preparazione etilica corrispondente. È un sale bianco; un pò più stabile della combinazione etilica, ma non sembra essere stato molto esaminato.

Ossiclorocarbonato metilico, $\dot{M}\ddot{C} + \dot{C}Cl_2$. Facendo giungere lo spirito di legno in un pallone ripieno di gas clorossicarbonico, la temperatura s' innalza molto, e la reazione termina tra pochi istanti. Somministra dell' acido idroclorico, e del clorossicarbonato metilico, che si separa in forma d' olio pesante, quando lo spirito di legno adoperato è un poco acquoso. Coll' aggiunta dell' acqua si attiva la sua precipitazione, si separa da questa con la decantazione. Si rettifica inseguito a bagno-maria sopra un grande eccesso di cloruro di calcio e di massicot, e finalmente si fa digerire a freddo sopra alcuni frammenti di cloruro di calcio, se temesi esservi restato un poco di spirito di legno mescolato. Forma un liquido senza colore, fluidissimo, d' odor penetrante, più pesante e più volatile dell' acqua. Arde con fiamma verde. Contiene:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	25,9	4	25,9
Idrogeno	3,4	6	3,1
Ossigeno	34,1	4	33,7
Cloro	36,6	2	37,3

I componenti vi si trovan combinati nel modo sequente:

1 atomo ossido metilico	$= 2C + 6H + O$
1 atomo acido carbonico	$= C + 2O$
1 at. acido clorossicarbonico	$= C + O + 2Cl$
	$= 4C + 6H + 4O + 2Cl.$

I chimici citati lo considerano come composto secondo la formola $C^2H^4 + C^2O^3Cl^2 + H_2O$. La teorica della sua formazione è semplicissima. Un atomo di acqua appartenendo allo spirito di legno è scomposto; il suo ossigeno si fissa su l' acido clorossicarbonico, per sostituirvi il cloro che si è cambiato in acido idroclorico. Il novello acido così formato, e l' idrato di metilene rimanente dopo la scomposizione dell' acqua dello spirito di legno, si trovano precisamente in proporzioni per fare l' ossiclorocarbonato metilico. La spiegazione secondo la nostra formola non sarebbe meno semplice.

Questo corpo rassomiglia in oltre alla combinazione etilica corrispondente, perchè l' ammoniaca caustica l' assorbe con grande svi-

luppo di calore. Allorchè si abbandona il liquore all' evaporazione spontanea, si deposita prima del sale ammoniaco, e riman poi una massa salina deliquescente che si può ottenere in cristalli aghiformi nella campana di evaporzione. La composizione di questa massa salina non è stata determinata, ma l' analogia con la combinazione etilica rende probabilissimo che sia composta di 1 atomo di carbonato metilico e di 1 atomo di urea o di un corpo perfettamente isomerico coll' urea, $= \dot{M}\dot{C} + \dot{C}N_2H_2^2$. Dumas e Peligot la chiamano *uretilane*. La sua formazione si spiega nel modo seguente. Il cloro dell' ossicloruro di carbonio scompone 1 atomo doppio d'ammoniaca, toglie a questo 2 atomi d' idrogeno e forma del sale ammoniaco con 1 atomo doppio d'ammoniaca non iscomposta; simultaneamente la porzione, $N_2H_2^2$, dell'atomo d'ammoniaca scomposta, si combina coll'ossido carbonico e prende il posto del cloro.

Ossalato metilico, $\dot{M}\ddot{C}_2$. Per ottener questo composto, bisogna distillare una mescolanza di parti uguali d' acido solforico, d' acido ossalico, e di spirito di legno. Ottiensi nel recipiente un liquore spiritoso il quale, esposto all' aria, bentosto si svapora, rimanendo un residuo cristallizzato in belle lamine romboidali. A misura che la cristallizzazione progredisce, cresce la quantità di questo prodotto cristallizzabile. Alla fine i liquori ottenuti si rapprendono in massa. Quando la distillazione s' avvicina al suo termine, si può versare ancora una porzione di alcool legnoso nella storta e continuare a distillare. I cristalli ottenuti dai due prodotti di distillazione si privano d' aqua con un disseccamento al bagno di olio, e distillandoli sul massicot secco si privano di acido ossalico. Quest' etere constituisce un corpo cristallizzato in lamine romboidali senza colore, che hanno odore analogo a quello dell' ossalato di etere vinoso. Si fonde a 51° e bolle a 161° a 0^m, 761. È solubile nell' acqua fredda, e la soluzione si scompone gradatamente in alcool legnoso ed in acido ossalico. Si trasforma istantaneamente in queste sostanze col riscaldamento della soluzione o coll' aggiunta d' una base salificabile. Si scioglie nell'alcool e nello spirito di legno, più a caldo che a freddo. Le basi anidre non vi hanno azione. Secondo Dumas e Peligot è composto di:

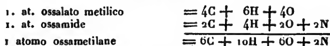
	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	41,24	4	41,18
Idrogeno	5,24	6	5,04
Ossigeno	53,52	4	53,78

$= C^2H^6O + C^2O^3$. Peso atomistico $= 743,6$. S' ignora se forma sali doppi.

Ossametilane, $\dot{M}\ddot{C}_2 + \ddot{C}N_2H_2^2$. Facendo passare dell' ammoniaca secca sull' ossalato d' etere legnoso fuso, questo gas rimane assorbito, e la massa secondo n' è saturata, infin si trova trasformata in un corpo cristallino e bianco che è l' ossametilane, o l' *ossamide d' etere legnoso*. Avvengòno qui le medesime reazioni che nella formazione della combinazione etilica corrispondente, e nell' atto che questo corpo si produce, una porzione dello spirito di legno si rigenera. Sciolto a saturazione nell' alcool bollente, cristallizza col raffreddamento, in cubi di lucentezza iridescente. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	35,0	6	35,5
Idrogeno	5,0	10	4,8
Azoto	13,9	2	13,6
Ossigeno	46,1	6	46,1

I componenti sono ordinati nel modo seguente:



1. at. ossalato metilico	$= 4C + 6H + 4O$
1. at. ossamide	$= 2C + 4H + 2O + 2N$
1 atomo ossametilane	$= 6C + 10H + 6O + 2N$

Acetato metilico, $\frac{2}{6}\dot{M}\,\frac{4}{6}\ddot{\bar{A}}$, acetato di metilene. Ottiensi distillando insieme 2 parti di alcool legnoso, 1 parte d'acido acetico concentratissimo ed 1 parte d'acido solforico concentrato. Il prodotto ottenuto si mette a contatto con una soluzione di cloruro calcico, che tosto ne separa un abbondante liquore etereo, combinandosi con lo spirito di legno in eccesso. Come il liquore etereo contiene ancora l'acido acetico eccedente, si distilla due o tre volte sulla calce anidra e molto divisa. Si priva d'un debole residuo di alcool legnoso con pezzi di cloruro calcico fuso, quindi si rettifica l'etere a bagnomaria.

Con lo spirito di legno grezzo si può estrarre la più gran quantità di questa combinazione, che non è altro se non il liquore scoperto da Reichenbach e da lui detto *mesite*. Il liquore grezzo contiene maggior quantità di questa combinazione dell'alcool legnoso. Per ottenerlo in istato di purezza, si concentra lo spirito di legno grezzo con la rettificazione, raccogliendo separatamente la prima metà del prodotto. Questo è un liquido giallo che, oltre l'etere, contiene piccola quantità di spirito di legno, un principio colorante giallo, ed una resina gialla, facile a resinificare. Si mescola e si agita con piccole quantità d'idrato in polvere fina. L'azione della prima porzione d'idrato calcico che si aggiunge consiste in distruggere una parte dell'olio, che forma con esso una massa resinosa bruna. L'idrato aggiunto inseguito si colorisce in giallo; bisogna continuare ad aggiungere dell'idrato fino a che questo non più si colorisce. Intanto non si può impedire che non si scomponga simultaneamente una piccola quantità dell'acetato metilico e che non formasi dello spirito di legno. L'idrato calcico non iscolorisce mai perfettamente il liquore, perchè questo tiene in soluzione una porzione di resinato calcico. Si decanta ed a poco a poco si mescola e si agita bene con una soluzione di allume saturata al calor dell'ebollizione. Con questo mezzo il resinato calcico si scompone e si precipita, l'ammoniaca libera del liquore si porta sull'acido solforico dell'allume, e l'allumina si precipita in combinazione della resina e la materia colorante che erano ancora disciolte. La distillazione somministra quindi un liquore senza colore, il quale tuttavia ha ancora debole odore empireumatico. Si agita con un olio grasso, il quale gli toglie l'odore, e che può ser-

vire varie volte a purificarne novelle porzioni. Dopo di ciò si filtra il liquore col filtro Dumont, a traverso del carbone di betulla, e quindi si concentra con la rettificazione. Si versa allora sul cloruro calcico fuso, il quale a poco a poco lo scompone in una soluzione di cloruro calcico nell' acqua e nello spirito di legno, ed in acetato metilico che galleggia. L' acetato intanto è ancora acido e deesi rettificare una o più volte su la calce viva molto divisa. La difficoltà di separarlo dall' acido acetico eccedente è tale, che io ho potuto lasciarlo per un anno intiero su la calce anidra, senza fargli perdere la proprietà di arrossire il tornasole, dopo l' aggiunta d' una piccola quantità di acqua. Se l'acetato metilico si dovesse un giorno adoperar nelle arti, il testè descritto metodo permetterebbe di prepararlo in grande con lo spirito di legno grezzo.

Il catrame ottenuto con la distillazione secca del legno non resinoso dee la sua liquidità, in gran parte all' acetato metilico che vi si trova in soluzione sommamente concentrata. In questo catrame è stato scoperto da Reichenbach. Tuttavia formato con lo spirito di legno, questo non ne contiene che insignificantissima quantità, la cui estrazione sarebbe tanto meno vantaggiosa in quanto che non se ne può estrarre che in mescolanza di gran quantità d' olio pirogenato.

L' acetato metilico è un liquido senza colore, fluido, di odore aggradevole ed etereo, analogo a quello dello spirito di legno, ma nello stesso tempo alquanto agliaceo. Il suo sapore è abbruciante. Secondo Dumas e Peligot, il suo peso specifico è circa 0,919 a 22°, e il suo punto di ebollizione si trova a 58° sotto 0^m, 762 di pressione. Reichenbach indica 0,805 pel peso specifico del mesite a 18°, e 62° pel punto d'ebollizione, il che evidentemente dipende da che il mesite di Reichenbach conteneva dello spirito di legno. Il peso specifico del suo vapore è di 2, 563. L'acqua ne scioglie circa la metà del suo peso. Si unisce in ogni proporzione con lo spirito di legno coll' alcool e coll' etere. Il cloruro calcico, ed anche l' idrato potassico lo separano dalle soluzioni acquose ed alcooliche. Ma l'etere separato ritiene costantemente una piccola quantità di cloruro calcico in soluzione. Assorbe il gas cloro con emanazion di calore e si trasforma con questo mezzo in un corpo insolubile nell' acqua, di odore intollerabile, e sul quale ritornerò in appresso. Si combina coll' acido solforico concentrato, svolgendo tanto calore da fare all' istante bollire la mescolanza; ma i prodotti di questa reazione non sono stati ancora esaminati. Agitato coll' idrato calcico, a poco a poco si riscalda, l' idrato si gonfia in modo da occupar varie volte il suo volume primitivo, e formasi dell' acetato calcico e dello spirito di legno; ma è difficilissimo di scomporlo compiutamente. Scioglie varî sali, degli acidi vegetali, degli olii grassi e degli olii volatili; una piccola quantità di acqua precipita di nuovo gli olii. Scioglie delle resine, che l' attirano anche dalla sua soluzione nell' acqua e si liquefanno. Non discoglie la gomma elastica. Dumas e Peligot l' han trovato composto di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	49,2	6	49,15
Idrogeno	8,3	12	8,03
Ossigeno	42,5	4	42,82

Per conseguenza contiene:

1 at. d'ossido metilico	$= 2C + 6H + O$
1 at. d'acido acetico	$= 4C + 6H + 3O$
1 at. d'acetato metilico	$= 6C + 12H + 4O$

Il suo vapore è formato:

1/2 vol. vapor d'ossido metilico	= 0,80025
1/2 vol. vapor d'acido acetico	= 1,77295
1 vol. d'acetato metilico	= 2,57320

Ciò che corrisponde alla pesata diretta. Il suo atomo pesa 934,1, e contiene 31,1 d'ossido metilico e 68,9 d'acido acetico.

L'acetato metilico è uno de' più istruttivi esempî di metamerismo che possa offrire la scienza. Esso ha la medesima composizione sopra 100 parti, contiene lo stesso numero di atomi semplici, ha il medesimo peso atomistico e lo stesso peso specifico allo stato di gas, del formato etilico. Giacchè questo è formato di

1 atomo d'ossido d'etile	$= 4C + 10H + O$
1 atomo d'acido formico	$= 2C + 2H + 3O$
	$= 6C + 12H + 4O$

Paragonando le formole de' due composti, si trova che nell'uno è l'acido, nell'altro la base, che contiene il corpo C^2H^4. Questo esempio mostra più chiaramente di qualunque altro, come le proprietà chimiche d'un corpo composto poggiano sul relativo ordinamento degli atomi semplici.

Formato metilico, $\overset{..}{\text{M}}$ $\overline{\text{F}}$. Il più facile modo di ottenerlo è quello di distillare il solfato metilico con eccesso di formato potassico, e questo dee essere perfettamente privo di acqua. La distillazione si fa a bagno-maria, ed è necessario di raffreddar fortemente il recipiente. Per maggior certezza, si rettifica il prodotto della distillazione sul formato potassico. Forma un liquido senza colore, di odore etereo, volatilissimo e il cui vapore ha un peso specifico di 2,084. Dumas e Peligot l'han trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	40,6	4	40,5
Idrogeno	6,8	8	6,6
Ossigeno	52,6	4	52,9

Distribuzione de' componenti :

1 atomo d'ossido metilico	$= 2C + 6H + O$
1 atomo d' acido formico	$= 2C + 2H + 3O$
1 atomo di formato metilico	$= 4C + 8H + 4O$

Peso atomistico $= 756{,}05$. Composizione sopra 100 parti: 38,4 d'ossido e 61,6 d'acido formico. Il suo vapore è formato di 1 volume di acido ed 1 volume di base senza condensazione. Il peso specifico del vapore calcolato dietro questa composizione è 2,0830.

Questa combinazione è anche un esempio notabile di metamerismo; ha la medesima composizione sopra 100 parti; contiene lo stesso numero di atomi, e lo stesso peso atomistico dell'acido acetico acquoso; giacchè questo è formato di :

1 atomo d' acido acetico	$= 4C + 6H + 3O$
1 atomo d' acqua	$= 2H + O$
1 atomo. d' acido acetico acquoso	$= 4C + 8H + 4O$

Qui il carbonio e l'idrogeno che mancano nella base trovansi nell' acido. La gran differenza che passa tra le proprietà dell' acido acetico acquoso e quelle del formato metilico, rende questa modificazione metamerica più importante della precedente.

Descriveremo in appresso col nome *di formale*, una combinazione di 1 atomo d' acido formico e 3 atomi d' ossido metilico che ottiensi trattando lo spirito di legno coll' acido solforico ed il perossido di manganese.

Tartrato metilico. È stato scoperto da Guérin-Vary. Si può ottenere isolato sciogliendo l'acido tartrico in un peso di alcool uguale al suo. Se si deposita acido tartrico col raffreddamento, si aggiunge altro spirito di legno e si fa bollire di nuovo. Si svapora il liquore a bagno-maria a consistenza di sciroppo e si mette poi nella campana d' evaporazione sull' acido solforico. Con questo mezzo cristallizza fino all' ultima goccia. I cristalli son prismi troncati obbliquamente all' estremità, son senza colore, di sapore agro ma non dolcigno, come la combinazione etilica corrispondente. Sono infiammabili, più pesanti dell' acqua, s' umettano poco all' aria, si sciolgono facilmente nell' acqua fredda ed in tutte le proporzioni nell' acqua bollente, la quale peraltro rigenera gran quantità d' acido tartrico e di spirito di legno. Si sciolgono anche nell' alcool e nello spirito di legno, ma poco nell' etere. Alla distillazione secca si scompongono; sulle prime si fondono, poi danno acqua, spirito di legno, acetato metilico, ed alla fine un liquido bruno pesante, che non è stato ancora esaminato e che forse contiene del pirotartrato metilico. Coll'evaporazione spontanea, il bitartrato metilico cristallizza pure dalla soluzione nell'acqua, ma quando si sottomette questa soluzione a prolungata ebollizione, il sale si scompone compiutamente, e non rimane che dell' acido tartrico nel liquore. La combinazione scioglie lo zinco, il ferro e lo sta-

gno, con isviluppo di gas idrogeno e produzione di sali doppi basici. Secondo Guérin-Vary è formato di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	36,91	10	37,03
Idrogeno	4,88	16	4,83
Ossigeno	58,18	12	58,14

oppure di:

1 atomo d' ossido metilico	$= 2C + 6H + O$
1 atomo di acqua	$= 2H + O$
1 atomo d' acido tartrico	$= 8C + 8H + 10O$
	$= 10C + 16H + 12O$

Peso dell' atomo = 2096, 694; l'atomo senza acqua pesa 1964, 214. Contiene 14,581 d' ossido di metile, 80,003 d' acido tartrico e 5,416 di acqua.

Con le basi inorganiche forma de' sali doppî; ma le basi che formano coll' acido tartrico de' sursali poco solubili, lo scompongono facilmente e producono de' bitartrati. Il miglior modo perciò di preparare i sali doppî è quello di scomporre il sale baritico co' solfati. I prodotti che ottengonsi sottomettendo questi sali doppî alla distillazione secca, non sono stati ancora esaminati.

Tartrato metilico-potassico, $M\ddot{\bar{T}} + \dot{K}\ddot{\bar{T}}$. Cristallizza in prismi dritti, senza colore, si scioglie facilmente nell' acqua fredda e si scompone in tartrato potassico ed in alcool legnoso, quando si fa bollire questa dissoluzione. È insolubile nell' alcool e nello spirito di legno quasi anidri. Contiene 4,23 per 100 di acqua.

Tartrato metilo-baritico. Ottiensi saturando l' acido col carbonato baritico e facendo svaporare spontaneamente la soluzione saturata. Di questa maniera il sale cristallizza in prismi che contengono 1 atomo di acqua. Eseguita la svaporazione col calore si ha un sale che non cristallizza. Se si fa bollire la soluzione si precipita del tartrato baritico. È insolubile nelle due specie di alcool. Alla temperatura di 150° a 160° somministra un liquore sciropposo il quale, mercè l' evaporazione, deposita una sostanza cristallizzata, non ancora esaminata e che non ha analogia coll' ossalato metilico. Dumas e Peligot ottennero il tartrato doppio unendo una soluzione di barite nello spirito di legno con una soluzione d' acido tartrico nello stesso veicolo. Con ciò si precipita allo stato gelatinoso, e si può poi levare con lo spirito di legno. In questo stato è scomposto dall' acqua e rimane del tartrato baritico granoso. Non riuscirono a produrre precipitati con lo stesso trattamento, con gli acidi ossalico, acetico e benzoico.

Tartrato metilo-piombico. È pochissimo solubile in acqua. Si precipita allorchè si unisce il surtartrato con una soluzione d' acetato piombico. Il precipitato dopo qualche tempo diventa cristallino.

Il *sale argentico* è un precipitato bianco, fioccoso, alquanto solubile in acqua.

Il *racemato metilico* non può ottenersi se non in combinazione coll' acido racemico acquoso e co' racemati. È stato scoperto da Guérin-Vary.

Biracemato-metilico, $\dot{\mathrm{M}}\ddot{\mathrm{T}} + \dot{\mathrm{H}}_2\ddot{\overline{\mathrm{T}}}$. Ottiensi come il bitartrato, cristallizza in prismi rettangolari e contiene 1 atomo di acqua di più di quest' ultimo, col quale ha del resto molta analogia. Ciò che distingue questo sale è che si può saturare con la soda senza che formisi bi-racemato sodico. Il sale potassico cristallizza in prismi regolari e per tutt' i rispetti rassomiglia al tartrato doppio. Il sale baritico cristallizza in prismi de' quali uno degli angoli laterali è di 119° e che formano con la base degli angoli di 130° e di 87°. Contiene 4 atomi di acqua di cristallizzazione, 3 de' quali si separano coll' efflorescenza. Il sale non efflorito si rammollisce a 60°, dà un sublimato cristallino a 100°, si fonde a 105°, bolle a 120°, s' ingiallisce a 175° e si scompone intieramente a 105°. Questa sostanza sublimata è la stessa di quella somministrata dal tartrato. Il sale doppio baritico è molto più solubile nell' acqua calda che nella fredda. È insolubile nell'una e nell' altra specie di alcool. ...

Benzoato metilico, ${}^{2}_{6}\mathrm{M}\ {}^{14}_{10}\mathrm{Bz}$. Si ottiene distillando 2 parti d'acido benzoico, 1 parte d' acido solforico concentrato ed 1 parte di alcool legnoso. Il residuo può anche unirsi a 2 o 3 volte il suo peso di alcool legnoso e distillarsi di nuovo. Il prodotto distillato contiene l' etere sciolto nell' alcool legnoso, che si può separare coll' evaporazione in vaso aperto; si toglie poi l' acqua col cloruro calcico, quindi si distilla l' etere sull' ossido piombico. Ciò che distilla prima che il punto d' ebollizione giunga a 198°, si raccoglie separatamente; passa in seguito l' etere puro. Si ottiene ancora distillando del solfato d' etere legnoso e del benzoato di potassa o di soda anidro. È un corpo oleaceo e senza colore, di odore aromatico piacevole, insolubile nell' acqua e solubile negli alcooli vinoso e legnoso, non che negli eteri. Il suo peso specifico è di 1,10 a 17° e bolle a 198°, 5 sotto la pressione di 0^{m}, 761. La densità del suo vapore è uguale a 4,717. Dumas e Peligot l' han trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
	71,4	16	71,0
	6,2	16	5,8
	22,4	4	23,2

I componenti son disposti nel modo seguente:

1 atomo d' ossido metilico	$= 2C + 6H + O$
1 atomo d' acido benzoico	$= 14C + 10H + 3O$
1 atomo di benzoato metilico	$= 16C + 16H + 4O$

Il suo vapore è formato di:

1/2 vol. di vapor d' ossido metilico	= 0,80025
1/2 vol. di vapor d' acido benzoico	= 3,94875
1 vol. di benzoato metilico	= 4,74900

Questo risultamento è molto conforme all' esperienza. Peso atomistico = 1724,35. Composizione sopra 100 parti : 16,85 d' ossido metilico , ed 83,15 d' acido benzoico.

Stearato metilico. Scoperto da Lassaigne. Ottiensi facendo bollire per 30 a 40 minuti 1 parte d' acido stearico , 2 parti d' acido solforico e 2 parti d' alcool legnoso. Col raffreddamento , lo stearato che galleggia forma una massa cristallina , leggermente gialliccia, semi-trasparente. Si fonde ad 85°, è più leggiero dell' acqua ed insolubile in questo liquido. Gli alcali lo scompongono. Non è stato analizzato , ma è probabile che sia composto di 2 atomi d'ossido metilico e di 1 atomo d' acido stearico.

Margarato metilico. È solido e cristallino ; rassomiglia perfettamente alla combinazione etilica descritta di sopra , ed ottiensi allo stesso modo del sale precedente. È lo stesso pe' sali seguenti , cioè :

L' *oleato metilico* che è liquido , oleaceo , e perfettamente simile alla combinazione etilica. Il suo peso specifico è di 0,879 a 18°. Bagnato con soluzione nitrica di mercurio , si trasforma dopo alcune ore in elaidato metilico.

L' *elaidato metilico* è liquido , come la combinazione metilica. Il suo peso specifico è di 0,872 a 18° , ed è composto di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	76,51	37	76,90
Idrogeno	12,40	72	12,22
Ossigeno	11,09	4	10,88

Contiene :

1 atomo di acido elaidico $= 35C + 66H + 3O$
1 atomo d' ossido metilico $= 2C + 6H + O$

$$= 37C + 72H + 4O$$

Le tre ultime combinazioni sono state descritte da Laurent.

Mucato metilico, $\overset{2}{6}\dot{M}\ \overset{6}{8}\overset{\equiv}{Mu}$. È stato scoverto e descritto da Malaguti. Ottiensi perfettamente allo stesso modo della combinazione etilica corrispondente , tranne che invece di alcool vinoso si adopera lo spirito di legno. È senza colore , solido , cristallizzato e non volatile. Cristallizza e dall' acqua e dall' alcool col raffreddamento , o coll'evaporazione della soluzione saturata a caldo. I cristalli difficilmente si ottengono regolari ; sembrano esser prismi esagonali , piatti , a base rombica. I cristalli che si depositano da una soluzione alcoolica saturata bollente , presentano con quelli ottenuti da soluzione acquosa la stessa differenza della quale si è fatta menzione trattando della combinazione etilica , e sembrano contenere un' altra modificazione dell' acido. I cristalli somministrati dall' acqua hanno una densità di 1,53 ; quelli ottenuti dell' alcool di 1,48. La combinazione è solubilissima nell' acqua bollente , ma esige per isciogliersi 210 parti di alcool bollente di 0,814 di densità , e si deposita di nuovo quasi in totalità col raffreddamento. Non entra in fusione col calore , non incomincia a depositarsi che a 163°: a questa temperatura, si annerisce senza fondersi

e somministra un olio nero; a 173 la massa si fonde, gonfia e svolge de' gas combustibili. Secondo Malaguti, questo etere è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	40,7	8	40,798
Idrogeno	5,9	14	5,825
Ossigeno	53,4	8	53,374

Disposizione degli atomi:

1 at. d' ossido metilico	$= 2C + 6H + O$
1 at. d' acido mucico	$= 6C + 8H + 7O$
1 at. di mucato metilico	$= 8C + 14H + 8O$

Si scorge che basterebbe aggiungere a questo composto 2 atomi d' idrogeno per aver 2 atomi di formato metilico. Il suo atomo pesa 1498,46. Contiene 20,2 d' ossido metilico e 79,8 d'acido mucico.

Soverato metilico, M $\frac{8}{12}$ Su. Secondo Laurent ottiensi allo stesso modo della combinazione etilica corrispondente, con la quale presenta inoltre nell' apparenza e nelle altre proprietà una tale rassomiglianza che difficilmente se ne può distinguere. Il suo peso specifico è di 1,014 a 18°.

Bicianurato metilico. Secondo Richardson formasi quando dirigonsi i vapori della distillazione dell' acido cianurico nello spirito legnoso anidro. Dopò alcuni istanti la combinazione si deposita in aghi cristallini, lunghi e senza colore. Non reagisce affatto a modo degli acidi, è solubile in acqua, nell' alcool e nell' etere, più a caldo che a freddo. Alla distillazione secca una porzione se ne sublima senza alterazione, mentre un' altra parte si scompone con produzione d'ammoniaca e di gas carburo d' idrogeno che si svolgono, e di acido cianurico che rimane. L' idrato potassico bollente lo scompone; ottiensi dell' alcool legnoso e del cianurato potassico. Secondo Richardson, contiene:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	30,634	6	30,830
Idrogeno	5,613	12	5,033
Azoto	23,650	4	23,801
Ossigeno	40,603	6	40,336

Associazione de' componenti:

1 at. d' ossido metilico	$= 2C + 6H + O$
1 at. d' acqua	$= 2H + O$
2 at. d' acido cianurico	$= 4C + 4H + 4O + 4N$
	$= 6C + 12H + 6O + 4N$

Solfocarbonato d' ossido metilico, $\frac{a}{6}$ $\dot{M}CS^2 + \dot{H}_2CS^2$. Questo corpo, non che i sali doppi $\dot{M}CS^2 + \dot{R}CS^2$, formasi col modo indi-

cato per le combinazioni etiliche corrispondenti. Si scioglie il solfido carbonico nello spirito di legno e vi si aggiunge dell' idrato potassico, che però non dee dominare. In tal modo formasi del solfocarbonato di potassa e di ossido metilico nella dissoluzione. Intanto Dumas e Peligot hanno senza molto esaminarle accentuate soltanto queste combinazioni.

Cloruro metilico, $\frac{2}{6}$ M Cl_2. Ottiensi distillando insieme 1 parte di spirito di legno, 2 parti di cloruro di sodio e 3 parti d' acido solforico concentrato. Ottiensi pure con la distillazione del solfato metilico col cloruro di sodio anidro. È gassoso e può raccogliersi sopra l' acqua, la quale a dir vero ne scioglie una piccola quantità, ma lo priva insiememente dello spirito di legno, dell' acido idroclorico e dell' acido solforoso che trasporta. Questo gas non si condensa a 18; è senza colore, di odore etereo, d' un peso specifico di 1,737. Arde con fiamma bianca nel mezzo e verde su gli orli. L'acqua ne scioglie 2,8 del suo volume; questa soluzione ha odore etereo e sapor zuccherino, non reagisce a modo degli acidi e non precipita i sali d' argento. È composto di :

	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	2	24,17
Idrogeno.	6	5,92
Cloro.	2	69,91

Il suo vapore è formato di :

1/2 vol. vapor di metile	= 0,5246
1/2 vol. gas cloro	= 1,2202
1 vol. di cloruro metilico	= 1,7448

Questo risultamento s' accorda con quello della pesata diretta. Peso atomistico = 633,2.

Secondo Dumas e Peligot questo gas fatto passare per canna di porcellana riscaldata, non si scompone se non quando la canna è incandescente, ed allora formasi dell' acido idroclorico ed un gas combustibile che si può raccogliere sopra l' acqua, che brucia con fiamma gialla, e che non è condensato dal cloro se non per mezzo della luce. Secondo la loro teorica della composizione del cloruro metilico, questo è composto di 1 atomo di metilene = C_2H^4 e d' 1 atomo d' acido idroclorico. Il calore lo scompone e separa i suoi componenti; di maniera che il metilene diventa libero ed ottiensi allo stato gassoso. Malgrado l' interesse che doveva inspirare l' esistenza del metilene gassoso, non han sottoposto questo corpo a più accurata disamina; han soltanto trovato ch' esige per la sua combustione circa, 1 1/2 volume di gas ossigeno e somministra circa un ugual volume di gas acido carbonico. Trattando della distillazione secca del carbon fossile, farò conoscere un gas che contiene di fatto 4 volumi d' idrogeno sopra 2 di carbonio ed il cui peso specifico è doppio di quello del gas oliofacente. È probabile che questo gas si produca

ugualmente in questo caso; ma come si trova un abbondante deposito di carbone nella canna di porcellana, una gran parte del gas è passata allo stato di CH^2, o, forse., contiene anche del gas idrogeno puro. Del resto l' esistenza di questo metilene serve di base alla teorica degli eteri stabilita da Dumas. Nella nostra teorica la sua esistenza è perfattamente indifferente.

Il *bromuro metilico* non è stato ancora esaminato.

Ioduro metilico; $\frac{4}{6}$ M J2,.idriodato di metilene. Per prepararlo si sciolgono 8 parti di iodo in 12 di spirito di legno anidro, e si versano in una storta tubolata, Intatà ad un recipiente, che si sottomette ad un freddo intenso. S' introduce per la tubolatura un pezzetto di fosforo e si ottura l' apertura. Il fosforo si scioglie con emanazion di calore, di maniera che la massa entra in ebollizione. Quando è cessata l' ebollizione, si aggiunge di nuovo del fosforo, di modo che alla fine vi sia 1 parte di questo corpo. Quando dopo l' aggiunta dell' ultima porzione, la massa ha cessato di bollire, si distilla, fino a che passa un liquido etereo. In questa operazione il fosforo si combina coll' ossigeno dello spirito legnoso e forma un atomo doppio d' acido idroiodico e 1 atomo di ioduro metilico. Il prodotto della distillazione è formato da questo ultimo sciolto nell' alcool legnoso: aggiungendovi dell' acqua si separa in forma di liquido oleaceo. Si rettifica a bagnomaria sul cloruro calcico e sopra un grande eccesso di massicot in polvere sottile. Il ioduro metilico è un liquido senza colore, di sapore ed odore eterei, d' un peso specifico di 2,237 a 22°; bolle tra 40° e 50°. Il peso specifico del suo vapore è di 4,883. Arde difficilmente, emanando vapori violetti. Contiene:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	9,0	2	8,65
Idrogeno	2,2	6	2,12
Iodo.	88,0	2	89,23

Il suo vapore contiene:

1/2 vol. vapor di metile	= 0,5246
1/2 vol. vapor di iodo	= 4,3578
1 vol. di ioduro metilico	= 4,8824

Il suo atomo pesa 1770,05. Secondo Dumas e Peligot quel che rimane dopo la sua preparazione nella storta conterrebbe, indipendentemente dagli acidi idroiodico, fosforoso e fosforico, una porzione di bifosfato metilico.

Il fluoruro metilico., $\frac{4}{6}$ M F2. Ottiensi distillando il solfato metilico col fluoruro potassico. L' operazione s' esegue benissimo in vasi di vetro. Il fluoruro si svolge in istato di gas e si raccoglie sull' acqua. Ha odore aggradevole, etereo, un peso specifico di 1,86 (1).

(1) Se questo peso specifico è esatto, permette di calcolare quello del gas fluore, supponendo, ciò che è probabile, che il fluoruro risulti di volumi uguali di fluore e di metile, sempre senza condensazione. In questa ipotesi si ha:

Brucia con fiamma azzurra ed emanazione d'acido idrofluorico. L'acqua assorbe 1 1/2 volta il suo volume di questo gas. È composto di 46,449 di metile e di 53,591 di fluore.

Cianuro metilico $\overset{\bullet}{\underset{6}{}}$ M Cy_2. Ottiensi distillando il solfato metilico col cianuro potassico anidro. Il prodotto è liquido ma non è stato molto esaminato.

Il cianuro metilico può combinarsi con altri cianuri e con taluni sali. Due di queste combinazioni sono state scoperte e descritte da Gregory.

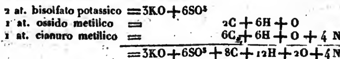
Allorchè si scioglie il solfato metilo-potassico in soluzione concentrata di cianuro ferroso-potassico, o quando si fa svaporare una mescolanza delle due soluzioni, cristallizza in sulle prime una considerevole quantità d'un sale giallo. Se poi si svapora il liquore a secchezza e si fa bollire il residuo coll'alcool, questo scioglie un sale senza colore. Questi due sali contengono del cianuro metilico. Questa scomposizione rende il liquido alcalino.

Il sale giallo $\overset{\bullet}{\underset{6}{}}$ M $Cy_2 + 3Fe\ Cy_2 + 4K\ Cy_2 + 8H_2O$, cristallizza in tavole quadrate, d'un giallo-pallido, molto simili a quelle del sale di lisciva di sangue. È solubilissimo nell'acqua, insolubile nell'alcool d'una densità di 0,845, perde l'acqua di cristallizzazione e diventa opaco pel calore. Contiene 13,5 per 100 di acqua. Alla distillazione secca si scompone emanando un gas d'odore agliaceo. Questo sale, la cui composizione è rappresentata dalla formola di sopra riferita, sembra essere un sale doppio di 1 atomo di cianuro ferroso-metilico con 2 atomi di cianuro ferroso-potassico ($M\ Cy_2 + Fe\ Cy_2$) $+ 2$ ($Fe\ Cy_2 + 2K\ Cy_2$).

Il sale bianco forma un deposito cristallino col raffreddamento dell' alcool. Rassomiglia molto al solfato metilo-potassico, e non contiene acqua. Alla distillazione secca produce un vapore di odor di etere e di aglio, si gonfia ed alla fine rimane del bisolfato potassico senza colore. Coll' acido solforico concentrato, sviluppa acido idrocianico. Secondo l'analisi di Gregory contiene:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Acido solforico	53,120	6	53,810
Potassa	31,714	3	31,714
Carbonio	7,190	8	8,130
Idrogeno	1,670	12	1,330
Ossigeno ed azoto (perdita)	6,306		5,016

Associazione probabile degli elementi:



2 at. bisolfato potassico $= 3KO + 6SO^3$

1 at. ossido metilico $= 2C + 6H + O$

1 at. cianuro metilico $= 6C + 6H + O + 4N$

$= 3KO + 6SO^3 + 8C + 12H + 2O + 4N$

1 vol. di fluoruro metilico $= 2,3720$

Meno 1 vol. di gas metile $= 1,0492$

Rimane 1 vol. di gas fluore $= 1,3228$

Dietro ciò bisognerebbe considerare il sale come una combinazione di 1 atomo di cianuro metilico basico con 3 atomi di bisolfato potassico = (M Cy2 + M) + 3KS², nel quale la combinazione metilica del primo numero avrebbe sostituita la potassa divenuta libera nell' atto della formazione del sale. Questa combinazione è anomala per tutt' i riguardi. Secondo Gregory 3 atomi di cianuro ferroso-potassico e 3 atomi di solfato metilo-potassico danno 1 atomo dell' uno e dell' altro sale ed abbandonano 2 atomi di potassa.

Solfuro metilico; M S. Ottienesi distillando il solfato metilico col solfuro potassico o calcico. È liquido oleaceo, di odor d' aglio che aderisce a tutt' i corpi co' quali viene a contatto. È più pesante dell' acqua. Non se ne conosce altro.

Solfidrato metilico, MS + H2S, idrosolfato di solfuro di metilene. Ottiensi con lo stesso metodo della combinazione etilica corrispondente. È stato per la prima volta indicato da Dumas e Peligot, e posteriormente preparato da Gregory. Si distilla il solfato metilo-potassico o il sale calcico con un solfoidrato, dopo di aver posta una debole soluzione d' idrato potassico nel recipiente, che bisogna mantenere il più ch' è possibile freddo. Il liquido che distilla non si meschia con la lisciva, se ne separa, e si distilla sul cloruro calcico; Ha odor somigliante a quello della combinazione etilica, ma più disaggradevole. È volatilissimo e già bolle a 21°. In una soluzione di acetato piombico produce un precipitato giallo. Si unisce con molta avidità all' ossido mercurico, col quale forma acqua e del solfometilato di solfuro di mercurio. Questo è un sale senza colore e solubile nell' alcool; la sua soluzione saturata all' ebollizione col raffreddamento lo somministra in cristalli fogliacei, bianchi, splendenti, che non si fondono a 100°.

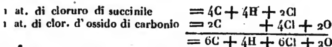
Azione del cloro sullo spirito legnoso e sulle combinazioni metiliche.

Spirito legnoso e cloro. Lo spirito legnoso rassomiglia ugualmente all' alcool pel modo con cui si comporta col cloro; i prodotti di questa reazione sono analoghi pe' due alcool, sebben differisca la loro composizione. Dumas e Peligot indicano che il gas cloro non opera se non difficilmente e con lentezza sullo spirito di legno, e che è difficile di saturare il liquore di questo gas; ma Kane che ha più da vicino esaminati i fenomeni, riferisce che la reazione reciproca è talmente violenta, che non si evitano che difficilmente le esplosioni; che se la luce concorre all'azione, ciascuna bolla di gas cloro, giungendo nel liquido, determina una combustione, e che, nel caso in cui il gas giunge sul liquore dopo di averlo attraversato, infiamma con detonazione i vapori posti al di sopra, ma che questo fenomeno non avviene però se non al principio dell' operazione. Kane ha operato come segue: ha versato lo spirito di legno in un recipiente di vetro coverto d' uno intonaco opaco, ed ha disseccato il gas cloro facendolo passare per un vaso contenente dell' acido solforico concentrato. Questo vase era provveduto d' una specie di cannello di sicurezza, d' un cannello aperto ai due capi che toccava alla superficie dell' acido, e il gas

acido idroclorico è stato diretto dal recipiente nell' acqua. Dopo una esplosione, come è avvenuto al principio, l'aria è stata attirata dal cannello di sicurezza, ciò che ha impedito l' acqua pregna d'acido idroclorico d' introdursi nel recipiente per assorbimento. Allorchè il liquore ha assorbito una certa quantità di cloro, il pericolo delle esplosioni finisce e bisogna riscaldare il recipiente per iscacciare l' acido idroclorico che, altrimenti si concentra nel liquore. Quando non si assorbe più gas cloro, si trovan nel recipiente due strati liquidi, il superiore de' quali è acqua e fortemente acida, e l' inferiore oleaceo ed alquanto colorito. Quest' ultimo liquido corrisponde al clorale formato coll' alcool vinoso. Ha sapore acre e pizzicante, sembra essere pesante quanto l' acido solforico, non bolle che ad una temperatura elevatissima, ma si può distillare coll' acqua; in questa operazione formasi un poco d' acido idroclorico che aderisce al liquido distillando, e rimane una sostanza nella storta di color carico. Trattata coll' idrato potassico produce del formato di questa base ed un prodotto oleaceo insolubile nel liquore, somigliante in qualche guisa, ma per tutt' i rispetti, al percloruro di formile. Secondo l' analisi di Kane è composta di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	21,94	6	22,80
Idrogeno.	1,34	4	1,24
Ossigeno.	10,82	2	9,89
Cloro.	66,09	6	66,17

Paragonando questa composizione con quella del clorale $= C^4H^2O^2 Cl^6$, si scorge che il liquore indicato contiene 1 atomo di formile $=$ 2CH dippiù del clorale. Ciò fa dedurre che la sua composizione è analoga, tranne che la combinazione che nel clorale contiene 1 atomo di formile, questa ne contiene 2. Se questa teorica di composizione è esatta, ciò che sarà sempre difficile di decidere, questo corpo è formato di 2 atomi di cloruro d' ossido di carbonio e di 1 atomo d' un cloruro composto di 2 atomi di formile e d' un atomo doppio di cloro, o più verisimilmente d' 1 atomo di succinile, radicale dell' acido succinico, con 1 atomo doppio di cloro, come l' indica lo specchietto seguente:


1 at. di cloruro di succinile $= 4C + 4H + 2Cl$
1 at. di clor. d' ossido di carbonio $= 2C + 4Cl + 2O$
$= 6C + 4H + 6Cl + 2O$

e se si tratta coll' idrato potassico, si forma 1 atomo di formato potassico ed 1 atomo di percloruro di succinile $= C^4H^4 + 3Cl_2$, che, per altro, può anche essere un corpo isomerico col sesquicloruro di formile $= 2 \ddot{F} + 3Cl_2$. Stimo però di ripetere che ciò è soltanto una probabilità.

Kane si rappresenta la composizione in modo diverso, che è parimente ipotetica, e mi sembra meno probabile di quella indicata.

1 1/2 at. di percloruro di formile	$= 3C + 3H + 6Cl$
1 1/2 at. di acido formoso	$= 3C + 3H \quad + 3O$
	$= 6C + 6H + 6Cl + 3O$
Meno 1 at. di acqua	$= \quad - 2H \quad - O$
	$= 6C + 4H + 6Cl + 2O$

Questo metodo di rappresentarsi i modi di composizione con una sottrazione di acqua, di acido carbonico, ecc. ecc., è stato tentato da Mitscherlich. Si può adoperare talvolta per sollevar la memoria, ma non mai per ispiegare i fenomeni, atteso che fa d'uopo determinare, ciò che una combinazione è, e non già quel che potrebbe essere se contenesse i componenti d'un atomo di acqua o di un atomo d'acido carbonico dippiù di quel che in realtà contiene.

Acetato metilico e cloro. L'azione del cloro sull'acetato metilico è stata esaminata da Laurent. Condusse egli il gas cloro lentamente a principio e poi più rapidamente nel liquore fino che il cloro non isviluppò più acido idroclorico. Verso la fine osservò che le bolle di gas cloro eran luminose nella oscurità traversando il liquore, quantunque la combinazione non producesse calore. Il prodotto sembra essere stato un liquido misto. Trattato alla distillazione, somministrò prima due liquidi non mescolabili, che non furon maggiormente esaminati. Ciò che in seguito distillò e non si separò in due strati, fu a varie riprese rettificato, raccogliendo separatamente la porzione più volatile, finchè da ultimo raggiunse un punto d'ebollizione fisso. Il liquido in questo modo ottenuto è senza colore, più pesante dell'acqua ed insolubile in questo veicolo. Bolle a 145° circa e distilla senza alterazione. È solubile nell'alcool e nell'etere. Secondo Laurent è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	20,5	6	21,593
Idrogeno	1,7	6	1,762
Ossigeno	15,7	3	14,124
Cloro	62,1	6	62,521

Il calcolo e l'analisi non si accordano molto, specialmente pel contenuto di carbonio. Laurent ammette 4 atomi d'ossigeno, ciò che tuttavia dà 2 1/2 per 100 di cloro dippiù, e 2 1/2 per 100 di ossigeno di meno, e non permette di stabilire una formola di composizione probabile. Secondo il calcolo riferito la combinazione può esser composta di:

1 at. d'acido formico	$= 2C + 2H + 3O$
1 at. di sesquicloruro di formile (1)	$= 4C + 4H \quad + 6Cl$
	$= 6C + 6H + 3O + 6Cl$

(1) Rappresentato da $2 \overset{\cdot\cdot}{F} + 3Cl_2$, questo corpo può anche essere del percloruro di succinile, poichè questa maniera di formolarlo non cambia la sua composizione.

In questo caso avremmo un modo di composizione analogo alle combinazioni dell' acido tungstico e dell' acido cromico co' percloruri de' loro radicali, quantunque questi non contengano che 1 atomo di percloruro sopra 2 atomi di acido. Ma in tutt' i casi questo modo di rappresentarsi la composizione di questo corpo non deesi considerare che come una congettura probabile.

Allorchè si tratta il cloruro testè descritto coll' idrato potassico, è facilmente scomposto, diventa bruno ed emana un vapore che irrita gli occhi ed ha sapor dolcigno. Un corpo oleaceo d' un' altra natura resiste all' azione della potassa, e si trova nel liquore del cloruro e del formato potassici disciolti. Il corpo oleaceo novellamente prodotto è senza colore, più pesante dell' acqua, insolubile in questo veicolo, non iscomponibile dall' idrato potassico, e si distilla senza alterazione. Secondo Laurent è composto di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	25,9	2	2,514
Idrogeno.	2,9	2	2,05
Ossigeno.	71,2	2	72,81

Se tale analisi è esatta, questa combinazione è precisamente il cloruro di formile, $C^2H^2 + 2Cl$, che, nel clorale si trova combinato con 2 atomi di cloruro d' ossido di carbonio. Laurent rispetto a ciò ha idee affatto diverse, che stimo poter non riferire. La formazione di questo corpo coll' azione dell' idrato potassico sul liquido precedente, non sarà suscettiva d' una spiegazione semplice se non quando si conoscerà l' uso cui è destinato l' ossigeno che l' atomo doppio di cloro separa dalla potassa, e che dovrebbe formare acido ossalico coll' acido formico.

Spirito di legno e corpi che abbandonano facilmente ossigeno.

I prodotti della scomposizione dello spirito di legno per mezzo dell' acido solforico e del perossido di manganese sono stati esaminati da Kane. La reazione è sommamente violenta. Il miglior modo di procedere è il seguente : si versano due once di spirito di legno in una storta spaziosa sopra due once di perossido di manganese in polvere sottile, e poi si aggiungono 2 once d' acido solforico precedentemente allungato con 2 once di acqua. La mescolanza d' acido solforico e di acqua non dee adoperarsi se non dopo che si è raffreddata. Si agita bene la massa, poi si riscalda dolcissimamente a bagno-maria; appena incomincia a produrre schiuma, si toglie dal fuoco, ed il bollimento anche dopo continua di per sè. Allorchè si arresta, si rimette su la bragia e quando il bagno-maria bolle e non si svolge più nulla, si toglie la storta e si cambia recipiente. Si continua quindi la distillazione a bagno di sabbia, con che si ottiene gran quantità d' acido formico. Il corpo che distilla in primo luogo è mescolanza di diversi liquidi di volatilità inuguale. Si rettifica. In questa operazione incomincia a bollire a 40°. Si raccoglie separatamente ciò che distilla fino a che il punto d' ebollizione s' innalza sino a 60°; ciò che distilla dopo, si racccoglie in altro recipiente.

Il primo liquido contiene molto aldeide misto ad un etere che Kane ha chiamato *formale*. Kane non ha ancora indicato il modo di separare l'aldeide, nè in generale quello di purificar quest' etere. Si priva dello spirito di legno col cloruro calcico. Il formale è un liquido senza colore, di sapore aromatico e penetrante; entra in ebollizione a 38° e la densità del suo vapore è di 2,408. Si unisce in ogni proporzione all' acqua, dalla quale il cloruro calcico ne precita di nuovo la maggior parte. Secondo Kane è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	45,85	8	45,77
Idrogeno.	9,28	20	9,34
Ossigeno.	44.90	6	44,89

Quest' analisi è stata ripetuta e confermata da Dumas. In una esperienza egli ha trovato pel peso specifico del vapore 2,50, in un' altra 2,53. Egli chiama questa combinazione *formometitale*. Può ammettersi che i componenti vi sieno associati nel modo seguente:

3 at. d' ossido metilico	$= 6C + 18H + 3O$
1 at. d' acido formico	$= 2C + 2H + 3O$
1 at. formale	$= 8C + 20H + 6O$

Come l'acetale è composto di 3 atomi d' ossido metilico e di 1 atomo d' acido formico, così il formale contiene 3 atomi d' ossido metilico ed 1 atomo d' acido formico. Il suo vapore è formato di:

1 vol. ossido metilico	= 1,6005
1/2 vol. acido formico	= 0,8551
1 vol. formale	= 2,4556

cioè 3 volumi d' ossido metilico ed 1 volume d' acido formico si son condensati da 4 a 3 volumi. Per conseguenza la condensazione de' componenti vi è maggiore che nel formato metilico neutro, ciò che potrebbe indurre a presumere che in questo composto, come nell' acetale, i componenti non sono disposti nel modo finora ammesso. Se consideriamo il formale come composto di:

2 vol. vapor d' etile	= 4,0592
3 vol. gas ossigeno	= 3,3078
Condensati in 3 vol. di formale	= 7,3670

1 volume pesa 2,4556, ed il formale sarebbe il terzo ossido di etile, cioè $\frac{4}{10}$ Ae. Questa teorica sarebbe più probabile se la composizione dell' acetale ammettesse un' analoga spiegazione. Kane stabilisce un' altra alternativa, vale a dire che il formale potrebbe essere formato di:



1 at. d'ossido metilico	$= 2C + 6H + O$
1 at. d'acido ipoformoso acquoso	$= 2C + 4H + 3O$
	$= 4C + 10H + 3O$

Quest'acido ipoformoso acquoso sarebbe allora rispetto all'acido formico, ciò che l'aldeide è rispetto all'acido acetico. L'esistenza d'un simile corpo è probabile, ma non dimostrata.

Il prodotto meno volatile che ottiensi nella distillazione dello spirito di legno col perossido di manganese e l'acido solforico, è un liquido spiritoso, che Liebig aveva già esaminato ed analizzato prima di Kane, reputandolo spirito di legno. L'analisi di Kane s'accorda benissimo con quella di Liebig. Kane non ha ancora nulla indicato circa al modo di privar questo liquore dallo spirito di legno, e dalle altre impurezze che può contenere. Liebig riferisce che è senza colore, fluido, d'odore etereo penetrantissimo, di sapore impepato, d'una densità di 0,864 a 18°. Bolle a 60°. Scioglie il cloruro calcico, che ne separa dell'olio pirogenato che contiene in mescolanza. Secondo l'analisi è composto di:

	Trovato L	Trovato K	Atomi	Calcolato
Carbonio	54,75	54,88	4	53,795
Idrogeno	10,75	11,27	10	11,015
Ossigeno	34,50	33,85	2	35,188

Questo corpo sarebbe per conseguenza il secondo grado d'ossigenazione dell'etile $= \frac{4}{10}$ Ãe. Sarebbe senza dubbio un bel risultamento la produzione di due surossidi di etile con l'ossidazione dello spirito legnoso operata in questa maniera; ma non è affatto verosimile che si sia conseguito un tal risultamento. Kane prese il peso specifico del vapore di questo liquido, e lo trovò 1,824. È facile calcolare il peso specifico che dovrebbe avere se la sua composizione fosse tale quale ci viene indicata, e questo peso sarebbe 1,5661, o due volte più grande, se i componenti fossero condensati di maniera da esservi 1 volume di gas ossigeno in 1 volume del vapore del liquido. Intanto è probabile che questo peso specifico renderà chiara la quistione. Liebig, ignorando che lo spirito di legno conteneva una sì gran quantità d'acetato metilico allo stato di mescolanza, adoperava per le analisi uno spirito di legno così mescolato, e Kane si è servito della stessa mescolanza forse con una porzione di più di formale. Allorquando si suggella la palla di vetro che adoperasi per determinare il peso specifico del vapore, vi resta una mescolanza di spirito di legno con l'etere che questo contiene, ed il peso specifico in luogo d'essere di 1,60, o quello dello spirito di legno puro, sorpassa questo numero d'una quantità che dipende dalla proporzione della mescolanza. Riguardo in conseguenza quest'ultimo liquore come mescolanza di spirito di legno con uno di questi eteri, principalmente con l'acetato metilico. Ciò rende conto della gran divergenza dei risultamenti analitici.

Dumas e Pelignt indicano che, allorchè si distilla lo spirito di legno con una soluzione d'ipoclorito calcico (1 oncia di spirito di legno con la soluzione somministrata da una libbra di buon cloruro di calce), si forma del percloruro di formile che, nondimeno, richiede anche la stessa purificazione di quello preparato per mezzo dell'alcoole vinoso. Si dovrebbe intanto esaminare se, in questo caso, non si produce anche un altro cloruro più elevato di quello ottenuto trattando lo spirito legnoso coi gas cloro libero. Egli è per conseguenza necessario di paragonare esattamente questo prodotto con quello ottenuto da Kane per mezzo dello spirito legnoso e del gas cloro.

Secondo Dumas e Peligot, lo spirito legnoso, trattato con l'acido nitrico e il nitrato argentico, nel modo adoperato per la preparazione del fulminato argentico coll'alcool vinoso, dà, senza reazione violenta particolare, un precipitato giallo, che è una combinazione di 1 atomo di nitrito argentico con 2 atomi di formato argentico $= \dot{A}g\ddot{N}_2 + 2\dot{A}g\,\overset{2}{\underset{2}{:}}\ddot{F}$. Quando si fa bollire la mescolanza in apparato distillatorio, passa, oltre lo spirito legnoso e l'acqua, un etere contenente dell'acido nitrico, ed il precipitato si trasforma in ossalato argentico granulato.

Non si sono fatti sinora esperimenti sui fenomeni prodotti dall'azione dei sali di platino e d'iridio sullo spirito legnoso. È probabile che se ne otterranno delle combinazioni analoghe a quelle somministrateci dall'alcool vinoso.

Spirito di legno e potassio.

Secondo gli sperimenti di Loewig, lo spirito di legno scioglie il potassio con tal violenza, che entra in una viva ebollizione, a meno che non si sottometta ad un freddo intenso. In quest'operazione non si sviluppa idrogeno, e si possono un'altra volta condensare compiutamente i vapori di spirito legnoso. In fine si ottiene un liquido sciropposo, dal quale l'acqua separa un corpo oleoso giallognolo, di odore e sapore piperito. Rettificando questo corpo oleoso su calce caustica si ottiene scolorato. Comincia a bollire a 100°, ed il suo punto d'ebollizione finisce con elevarsi sino a 200°. Analizzando la parte più volatile e la parte meno volatile Loewig ha ottenuto i risultamenti seguenti:

	Parte più volatile	Parte meno volatile
Carbonio	66,638	80,94
Idrogeno.	10,227	10,27
Ossigeno.	23,135	8,79

Questa composizione non rischiara in alcun modo la maniera di agire del metallo. Questi corpi contengono molto meno idrogeno dello spirito di legno; in effetti il primo liquido analizzato contiene C^2H^4, ed il secondo C^2H^5, laddove lo spirito di legno contiene C^2H^8. Siccome il potassio non ha sviluppato gas idrogeno, non si può spiegare quello che l'idrogeno è divenuto, anche supponendo che si sia

formata dell' acqua e dell' ossido metilico, poiche quest' ultimo contiene C^4H^6. In queste formole non si ha riguardo che alla relazione del carbonio all' idrogeno.

Pirossantina. Ho detto più sopra che lo spirito di legno contiene una materia colorante gialla di cui una gran parte si separa con l'idrato calcico. Questa materia è stata osservata per la prima volta da Pasch, che ha trovato poterla sviluppare dalla combinazione calcica sotto forma d' un vapore giallo che si condensa in cristalli gialli. Sono molti anni che Pasch mi ha fatto vedere questo fenomeno interessante. Intanto Scalan è il primo che abbia pubblicato qualche cosa su questa materia, e ultimamente Gregory l' ha esaminata più da vicino. Scalan la chiama eblanina (da Eblana, nome latino di Dublino, dimora di Scalan); ma questo nome fu cambiato in *pirossantina* (da πυρ fuoco e ξανθος giallo) da Gregory.

Secondo quest' ultimo si prepara nella seguente maniera. Separansi 15 per cento di spirito di legno impuro con la distillazione. Si mescola ed agitasi il prodotto distillato, giallo bruno ed acido, con piccola quantità d' idrato calcico umido, sino a che l' acido libero del liquore sia neutralizzato. Si separa lo spirito di legno con la distillazione a bagno-maria, senza togliere precedentemente il precipitato di colore carico. Resta nella storta una massa bruna nera che contiene del resinato, dell' acetato e dell' idrato calcici con la materia colorante. Si toglie la calce con l' acido idroclorico allungato, e trattasi in seguito il residuo con piccole quantità di alcool vinoso che, dopo aver estratto la resina, scioglie anche la pirossantina. Si fa bollire l' alcool con la parte non disciolta, e dopo il raffreddamento e la rettificazione del liquore raffreddato si lascia cristallizzare la materia colorante. Intanto per ottenerla perfettamente priva di resina, si ridiscioglie e si fa cristallizzare a più riprese; la resina rimane nelle acque-madri. La pirossantina cristallizza in aghi lunghi di un colore giallo identico con quello del nitropicrato potassico. È senza odore. Riscaldata in cannello di vetro chiuso dal capo inferiore, si scompone. Riscaldata in una corrente d' aria comincia, in contrario, a sublimarsi a 134°, e si fonde a 144°; col raffreddamento si rapprende in massa cristallina di colore giallo. È insolubile nell' acqua, ma si scioglie nell' alcool, etere, acido acetico, e cristallizza nei due primi col raffreddamento. L' acqua la precipita in fiocchi gialli. La lisciva potassica e l' ammoniaca ne sciolgono delle quantità piccolissime anche a 100°. L' acido idroclorico concentrato, e l' acido solforico la sciolgono in bel porporino carico; allungando gli acidi istantaneamente si può di nuovo precipitare senza alterarsi. Ma gli acidi esercitano un' azione catalitica che fa passare a poco a poco il colore al bruno e determinano un precipitato fioccoso, bruno nero, dopo di che, la pirossantina trovasi intieramente scomposta. L' acido nitrico concentrato e senza colore la discioglie facilmente e senza sviluppo di gas. L' acqua separa da questa soluzione un corpo giallo bruno, che si eleva alla superficie, e contiene dell' acido nitrico combinato. Se si fa seccare questo corpo giallo bruno e si riscalda, in prosieguo detona sviluppando dei vapori rossi. Questo corpo si combina facilmente con gli alcali, e l' acido acetico non lo precipita da queste combinazioni. L' acido nitrico rosso e fumante scioglie la piros-

santina con un violente sviluppo di gas, e la trasforma parte in un corpo detonante, e parte in acido ossalico. Il gas cloro l' attacca a circa 80°, formasi del gas acido idroclorico ed un corpo bruno. Secondo l' analisi fatta in comune da Gregory e Apjohn, è composta di:

	Analisi	Atomi	Calcolato.
Carbonio	75,845	21	75,806
Idrogeno.	5,547	18	5,304
Ossigeno.	18,608	4	18,890

Peso atomistico 2117,51. Nondimeno quest' ultimo, non che l' analisi, non ha potuto esser verificato per mezzo di una combinazione della pirossantina con un altro corpo.

3. *Sostanze estratte dai prodotti oleosi e resinosi della distillazione secca del legno.*

Reichenbach ha estratto dalla pirelaina e dalla piretina che ottiensi con la distillazione secca de' legni, molte materie di gran rilievo, di cui non può dirsi con certezza se preesistevano in questi prodotti; infatto, qualcuno tra questi può essersi formato per mezzo dei reagenti potenti che adoperansi per estrarli, e l'influenza de' quali tanto chimica che catalitica in queste operazioni non è facile a calcolarsi. Checchè ne sia i prodotti ottenuti da questo chimico han sempre la stessa importanza per la scienza.

Paraffina (dalle parole *parum* ed *affinis*, facendo allusione alla proprietà che ha questo corpo di non dare che soluzioni, senza formare niuna vera combinazione chimica). Questa sostanza si trova nelle masse picee della distillazione secca delle materie vegetali ed animali, de' differenti schisti alluminosi, e come abbiamo di già veduto nelle differenti specie di petrolio fluido. Quando distillasi legno di faggio, trovansi nel recipiente tre strati di liquido; quello che è al fondo contiene la paraffina. Si separa dagli altri; consiste in una pirelaina nella quale la paraffina è disciolta. Si distilla la massa; una pirelaina fluidissima passa la prima, ed al momento che la massa comincia ad elevarsi si cambia recipiente. Passa quindi una mescolanza di pirelaina, e di paraffina. Si continua la distillazione fino a quando non passa più niente. Il prodotto è denso e pieno di squame cristalline di paraffina. Si sciolgono in un egual volume d' alcool di 0,833. Questa soluzione è limpidissima. Si mescola con piccole quantità d' alcoole sino a che il volume di quest' ultimo sia 6 a 8 volte maggiore. L' alcoole, che avea dapprima sciolto la mescolanza di paraffina e d' olio, precipita a poco a poco la paraffina dà questa soluzione, attesochè diminuisce di più in più il potere dissolvente dell' olio. Lavasi il precipitato con piccole quantità d' alcoole freddo fino a quando addiviene pressochè senza colore, poi si discioglie nell' alcool bollente in dove si deposita, col raffreddamento in pagliuole ed in aghi microscopici. — Reichenbach ha ancora proposto il metodo di purificazione che segue. Mescolasi la pirelaina che contiene la paraffina, con il quarto ovvero la metà del suo peso di acido solforico concen-

trato, e si espone la mescolanza per 12 ore ad una temperatura di 60° a 100°, l' acido solforico agisce sulla massa, che diviene nera, si sviluppa dell' acido solforoso, ed in fine si vede nuotare alla superficie del liquore una combinazione senza colore di pirelaina e di paraffina che si solidifica quando si espone ad un gran freddo. Si può in questo caso separare una gran parte di pirelaina comprimendo la massa tra doppi di carta egualmente raffreddati. Si ridiscioglie in prosieguo la paraffina nell' alcool bollente, e si fa cristallizzare.

La paraffina è cristallina, senza colore, brillante, grassa al tatto, senza odore e senza sapore e d' una densità di 0,87. Si può impastare tra le dita. Entra in fusione a 43°, 75, e col raffreddarsi si rapprende in massa trasparente, senza colore, vetrosa, che non offre alcuna traccia di cristallizzazione. È volatile e si sublima senza provare alterazione. Non è facile ad infiammarsi; ma una volta si è accesa brucia con fiamma lucida. Il gas cloro non vi ha alcuna azione. Scioglie, fondendosi, un poco di fosforo e di zolfo. Il potassio che vi si fa fondere non l'altera. Nè gli acidi concentrati, nè gli alcali caustici l' alterano minimamente. 1 parte d' etere ne scioglie 1,4 parte; 100 parti d' alcoole anidro sciolgono per mezzo dell' ebollizione 3,45 parti di paraffina, e col raffreddamento si rappiglia in massa. Alla temperatura di 20°, l'alcoole a 80 per cento non ne ritiene che 1/300 del suo peso. Si scioglie negli olii grassi, e negli olii volatili, si combina con l' aiuto della fusione col sego, la sugna, la cera, il bianco di balena, e la colofonia, ma non con la canfora, la naftalina, e la pece o il belzoino.

La paraffina è stata analizzata da Giulio Gay-Lussac. Si compone d' idrogeno e di carbonio (senza ossigeno) nella stessa relazione del gas oliofacente. È dunque anche un carburo diidrico. Reichenbach stima che questo corpo finirà per essere adoperato, e che potrebbe servire, per esempio per preparare candele, ed ingrassar macchine (1). Io ho provato di adoperarlo per ispalmarne i turacci di vetro che servono a chiudere le boccie nelle quali si conservano gli acidi forti, e gli alcali, ma non ha molta cedevolezza per quest' uso, nè distendesi sul turacciolo, e contribuisce piuttosto a rendere la chiusura inesatta.

Creosoto (da κρέας carne e σώζω io conservo). Questo nome è dedotto dalla proprietà che ha questa sostanza di preservare le materie animali dalla putrefazione. L' aceto di legno di faggio ne contiene circa 1 1/2 per cento, ma il catrame dello stesso legno ne contiene 20 a 25 per cento. Il creosoto si trova inoltre in tutt' i prodotti della distillazione delle materie animali e delle materie vegetali. La sua preparazione coll' aceto di legno o del catrame è operazione lunga e complicata. Si riscalda l' aceto di legno di 70° ad 80°, ed

(1) Wöhler ha descritto un' altra specie di pirostearina che non sembra essere un prodotto generale della distillazione delle sostanze organiche. Distillando del legno di faggio bianco (*carpinus betulus*) questo chimico ha ottenuto nel primo recipiente che veniva dopo quello nel quale erasi condensato l'acido piroleghoso, un incrostamento di un grasso bruno, che ha trattato con l' acido acetico concentrato per privarlo della piretina. Rassomiglia per tutt' i rispetti al sego, se non che questo è colorato in bruno. Il suo peso specifico è di 0,979. Entra in fusione tra i 55° e 56°. Brucia come il sego e si saponifica quando trattasi con un alcali trasformandosi in glicerina, in acido oleico, ed in acido margarico.

a questa temperatura si satura compiutamente col sale di Glaubero, e meglio anche col sale effiorito. In questo modo il catrame che è stato sciolto si separa e viene a galla. Ecco la via da seguirsi per estrarre il creosoto da questo catrame, oppure dal catrame di faggio ordinario. Si comincia con separare circa 56 per cento di catrame con la distillazione. Il prodotto distillato si compone più sovente di due strati di liquido oleoso, tra i quali trovasi uno strato di acqua acida. Lo strato inferiore contiene il creosoto. Se non si ottenessero due strati, si rettificherebbe il prodotto, e si raccoglierebbe per parti il nuovo prodotto. Si farebbe attenzione all'epoca quando l' olio guadagnerebbe da se stesso il fondo dell' acqua; tutto quello che va a galla contiene dell' eupione; dacchè comincia a precipitarsi al fondo contiene il creosoto e deve essere raccolto separatamente. Quando comparisce un vapore grigio si desiste dalla distillazione, comincia in questo punto a svilupparsi della paraffina.

Si riscalda l' olio raccolto e vi si aggiunge del carbonato potassico fino a quando non più si svolge acido carbonico. Dopo il raffreddamento decantasi l' olio e distillasi un' altra volta. La distillazione non si protrae fino a secchezza, rigettandosi tutt' i prodotti che soprannuotano all'acqua. Quindi si agita l' olio con l' acido fosforico allungato, che ne toglie dell'ammoniaca. Dopo una prolungata agitazione il liquore deve essere ancora acido. L'olio si decanta, si lava e distilla di nuovo su di una porzione recente d' acido fosforico allungato. Trattasi il prodotto distillato con una soluzione di potassa caustica di un peso specifico di 1,12, che discioglie il creosoto, e lascia dell' eupione che si separa. Riscaldasi in prosieguo il liquore lentamente fino all' ebollizione. Assorbe rapidamente una gran quantità di ossigeno dall' aria; una materia ossidabile che vi si trova è scomposta in gran parte con questo assorbimento, ed allora la mescolanza si abbruna. Dopo il raffreddamento, che devesi anche fare lentamente, vi si aggiunge dell' acido solforico allungato fino a quando l' olio si presenta libero. Lavasi con acqua, e si scioglie nella potassa caustica, si riscalda la soluzione, e di nuovo si precipita, e ripetesi questa serie di operazioni fino a tanto che l'olio non viene più annerito con la potassa caustica. Terminata la precipitazione, lavasi con acqua fino a che non più arrossa il tornasole; dopo di che distillasi su piccola quantità d' idrato potassico, con precauzione, sospendendo la distillazione quando il residuo nella storta comincia a colorarsi. Il prodotto distillato è il creosoto. Il creosoto che passa in primo luogo contiene dell' acqua, quello che sviluppasi in prosieguo è anidro.

Simon propone per preparare il creosoto il seguente metodo semplificato, sebbene tracciato su ciò che vi ha di più importante in quello di Reichenbach. Riempie sino al terzo un ordigno distillatorio di rame della capacità di 80 quarti berlinesi (4950 pollici cubici di Parigi) di catrame di legno duro, e distilla. Le sostanze più volatili che non contengono creosoto, e per conseguenza di niuno uso, passano le prime, ma allorchè, per un accaloramento più vivo, si ottiene un liquido acidissimo, che s' intorbida con l' addizione dell' acqua e separa dell' olio, si riunisce tutto quello che distilla, e continuasi l' operazione sino a tanto che si vedono delle particelle slanciate nell' apparato; in questo punto si desiste. Saturasi pressochè compiutamente il li-

quore acido distillato con la potassa, e si ripone nello apparato pulito, che si riempie in questo mentre sino alla metà d'acqua, e distillasi di nuovo. Passa in sulle prime un olio, nuotante sull'acqua, composto in maggior parte d'eupione. Mettesi quest' olio da parte; ma quando l'olio che si distilla comincia ad andare a fondo dell'acqua, contiene del creosoto, che si raccoglie. Si pone di tanto in tanto nell' apparato l'acqua che si è distillata, e si continua l'operazione sino a tanto che si presenta dell' olio. Fin qui è perfettamente simile al metodo di Reichenbach; solamente si fa uso di un apparato di metallo. Scioglie il liquido oleaceo in una soluzione di potassa del peso specifico di 1, 120; quel che non si scioglie è eupione, che si separa. Nondimeno una quantità considerabile di questa sostanza si è disciolta nella dissoluzione contenente il creosoto combinato alla potassa; per estrarlo in gran parte è sufficiente riscaldare in una storta la soluzione allungata di 1 volume, o 1 volume 1/4 d'acqua, ed aggiungervi di tratto in tratto l'acqua pura, sino a tanto che l'acqua che distilla contiene ancora dell'eupione. Quando quest' ultimo è finito si versa nell' apparato tant' acido solforico da saturare 1/3 della potassa adoperata, e si continua la distillazione. Il creosoto passa in questo tempo; le prime porzioni contengono anche dell' eupione, ma in prosieguo vi arriva puro. Devesi allora disciogliere in 6 a 8 parti di potassa caustica, senza che la soluzione sia intorbidata dall' acqua, in qualunque quantità si aggiunge quest' ultima alla combinazione del creosoto rimasto nell' apparato; si versa dell' acido solforico in lieve eccesso, e si distilla di nuovo. Si torna a versare di tanto in tanto l'acqua che si è condensata, e quando non passa più accompagnata da olio, l'operazione è terminata. Si ridistilla il creosoto ottenuto con l'acqua che l'ha accompagnata, e che di tempo in tempo si rimette nella storta. Il prodotto che si ottiene in questo punto è senza colore; ma contiene in dissoluzione molt'acqua dalla quale si separa con una rettificazione in una storta di vetro. L'acqua distillasi in prima, in prosieguo viene il creosoto, che si ripone in un recipiente ben asciutto, dopo aver accuratamente nettato il collo della storta. Se colorasi in rosso all'aria, dopo qualche tempo, basta distillarla di nuovo, che si conserva senz'alterarsi.

Koene ha trovato che il catrame di torba dà molto più creosoto del catrame di abete. 1 libbra di questo catrame gli ha dato 10 dramme di creosoto purificato. Distillasi il catrame, e si raccoglie il prodotto quando cade al fondo dell' acqua. Verso la fine acquista una consistenza spessa che è dovuta alla naftalina. Si fa fondere, e si abbandona per 12 ore in un luogo freddo. Scorso il qual tempo la naftalina si è separata in cristalli. Separata la naftalina con la pressione si riscalda coll' aceto di legno fino a che si fonde. L'acido raffreddato contiene il creosoto in soluzione. Si satura col carbonato potassico, e si agita l'olio raccolto con 1/40 d'acido fosforico, ed in seguito con un volume d'acqua eguale al suo. L'olio così lavato si rettifica, ed il prodotto più pesante dell' acqua trattasi con la potassa, e l'acido fosforico, secondo il metodo di Reichenbach. Calderini ha rinvenuto che il catrame di legno dà più creosoto, quando, prima della distillazione, si combina con calce. Io debbo passare sotto silenzio molti altri metodi di preparazione che sono stati suggeriti.

Il creosoto puro ed anidro ha le proprietà seguenti: È un

liquido chiaro; senza colore, oleaceo, perfettamente neutro, d'odore penetrante, dispiacevole, analogo a quello della carne affumicata. Il suo sapore è bruciante e molto caustico. Posto sulla lingua vi cagiona un vivo dolore, disorganizzando la parte con la quale si trova in contatto; mescolato in seguito con la scialiva, dà un sapore dolcigno. Applicato sulla cute, ne distrugge l'epidermide. Rifrange la luce presso a poco come il solfido carbonico, e possiede lo stesso potere di diffusione di quest'ultimo. Il suo peso specifico è di 1,037 a 20°. Bolle a 203° c. Non conduce l'elettricità, e forma sulla carta una impronta untuosa che sparisce a poco a poco. Dirigendosi il suo vapore a traverso di un cannello incandescente si scompone e dà della naftalina, del carbone ed una sostanza grassa particolare che non è stata esaminata più da vicino. Brucia difficilmente senza lucignolo, la fiamma che produce è bianca e fuligginosa. È inalterabile all'aria. I mezzi ossigenanti, i corpi alogeni, i sali ferrici, l'ossido platinico, il cloruro d'oro, l'acido manganico, ec., lo resinificano. L'acido nitrico l'ossida con una violenza prossima alla esplosione. Scioglie il solfo, specialmente a caldo; il solfo cristallizza col raffreddamento. Scioglie anche il fosforo, la soluzione saturata a caldo è giallo-fosca e si rischiara col raffreddamento. Il creosoto bollente scioglie il selenio, che si precipita di nuovo col raffreddamento. Il potassio vi si ossida. La potassa anidra forma col creosoto una combinazione densa, dalla quale si può separare di nuovo il creosoto con la distillazione. Il sodio comportasi della stessa maniera. Il creosoto forma con l'acqua alla temperatura ordinaria due combinazioni differenti: la prima è una soluzione di 1,25 parti di creosoto in 100 parti d'acqua; l'altra al contrario è una soluzione di 10 parti d'acqua in 100 parti di creosoto. A 100°, l'acqua scioglie 4 parti e 1/2 di creosoto, di cui 3 parti e 1/4 separansi di nuovo col raffreddamento. L'alcool, l'etere, il solfido carbonico si mescolano al creosoto in tutte le proporzioni. L'acido solforico concentrato ed in poca quantità colora il creosoto in rosso, ma una più abbondante quantità l'annerisce, e l'inspessisce; l'acido solforico è scomposto, e si rinviene del solfo isolato. È leggermente solubile negli acidi allungati. Si mescola in tutte le proporzioni con l'acido acetico. L'acido acetico allungato, ne scioglie 6 per cento a freddo, e 10 per 100 parti a caldo. Si combina con la potassa. Come ho detto di sopra scioglie la potassa anidra. Posto a contatto con l'idrato potassico fuso scioglie una porzione di potassa anidra, in modo che separa dell'idrato potassico con una più gran quantità d'acqua. Il creosoto si combina anche con la potassa in soluzione, e se il liquore è concentrato fino ad un certo grado, si deposita, dopo qualche tempo, una combinazione di creosoto e di potassa in pagliuole cristalline bianche e perline. Questa combinazione è fusibilissima. Allo stato fuso, rassomiglia ad un olio. Se la lisciva potassica ha una densità molto superiore a 1,38, la combinazione si separa in forma di un liquido oleoso, che si riempie a poco a poco di cristalli. La soda si comporta della stessa maniera. Il creosoto è parimenti sciolto dall'ammonica. Tutte queste combinazioni alcaline attirano a poco a poco l'ossigeno, e si colorano in giallo, fino a tanto che il creosoto si consuma. Una soluzione potassica, di cui una parte della potassa si trova neutralizzata con l'acido solforico, fa precipitare delle squame perline di solfato

potassico in combinazione chimica col creosotato potassico. Con l' idrato calcico si combina in una massa vischiosa, che non tarda a coagularsi e formare una polvere rossa pallida. Con l'idrato baritico, forma una massa vischiosa, trasparente che non disseccasi così facilmente.

Il creosoto scioglie, principalmente a caldo, le sostanze seguenti: l' acido borico, la maggior parte degli acidi vegetali cristallizzati, ed in primo luogo l' acido nitropicrico, l' ossido rameico (che dà una soluzione bruna), molti sali, sopratutto gli acetati, qualche nitrato metallico, il cloruro calcico, le basi salificabili vegetali, gl' olii grassi, la canfora, delle resine, delle materie coloranti, anche l' indaco, che l' alcool precipita in fiocchi, e l' acido acetico in cristalli. Molte di queste sostanze cristallizzano dalla soluzione nel creosoto, come quelle sciolte in acqua. Al contrario il creosoto non iscioglie il nitro, il sale ammoniaco, il borace, il solfato potassico, ec., lo zucchero, la gomma, l' amido, il caoutchouc; quest'ultimo nemmeno vi si gonfia. È specialmente importante la maniera con cui si comporta coi componenti albuminosi del sangue. Il creosoto puro coagula subito l' albumina e la materia colorante in un grumo; sciolto in acqua produce la coagulazione a poco a poco; dopo di che queste sostanze non vanno più soggette alla putrefazione. Quando si mette della carne fresca in una soluzione acquosa di creosoto, e si toglie dopo una mezz' ora o un' ora, può esporsi al calore del sole senza che si corrompa; s' indura nello spazio di otto giorni, prende un odore piacevole di buona carne fumicata, ed il suo colore passa al rosso bruno: la quantità di creosoto che produce questo effetto è estremamente piccola. Quando si passa un strato di creosoto disciolto col mezzo dell' acqua su la carne in putrefazione, questa non perde il suo odore di putrido, ma si dissecca senza dippiù imputridirsi. La soluzione di creosoto fa perire prontamente le piante.

Il creosoto è stato analizzato da Leibig, che l' ha trovato composto di:

Carbonio	75,56
Idrogeno	7,78
Ossigeno	16,66

Siccome non si è analizzata niuna delle combinazioni di creosoto, non si può determinare il numero relativo degli atomi, nè il peso atomistico. Nondimeno, questa determinazione non offre difficoltà.

Il creosoto è suscettivo di estesissime applicazioni. Siccome possiede gran potere diffusivo, Marx propone di adoperarlo nelle lenti concave per perfezionare le lenti acromatiche. La sua soluzione acquosa allungata offre un mezzo facile di affumare prontamente la carne. Presa internamente produce effetti medicinali molto energici, per esempio contro la tisi. Introdotto in un dente cariato immediatamente ne calma il dolore. Produce egualmente un' azione curativa ammirabile sulle ulceri fetide. Nelle dissezioni anatomiche e nelle analisi chimiche di sostanze animali può adoperarsi ad impedire la scomposizione spontanea di queste sostanze. Si prepara per le officine.

Picamaro, amaro del catrame (da *pix*, catrame, ed *amarus* amaro). Secondo Reichenbach si ottiene nel modo seguente: Distillasi del catramé di legno non resinoso, e si fraziona il prodotto. Le porzioni che hanno un peso specifico di 0,9 a 1,15 si versano in otto parti d'una soluzione di potassa caustica di un peso specifico di 1,16 e si effettua prontamente la mescolanza che si abbandona in prosieguo a sè stessa. Formasi dapprima alla superficie uno strato d'eupione impuro contenente della paraffina, quindi il liquore si chiarifica e si riempie dopo 24 ore di cristalli ad aghi o lamellosi. Si decanta il liquore, si spremono i cristalli, e si fanno sciogliere molte volte in una soluzione bollente di potassa, fino a che le acque-madri diventano senza colore, ed i cristalli hanno un colore nanchino. Si scompone con l'acido idroclorico; la potassa si combina con l'acido e separa un olio limpido, brunastro, che rettificato è il picamaro. È quasi senza colore, limpido, trasparente; ha la consistenza di un olio alquanto denso; è grasso al tatto; il suo odore è debole, particolare, non disaggradevole. Il sapore che lo distingue è di un amaro insopportabile, bruciante, poscia fresco, come quello della menta piperita. Il suo peso specifico è di 1,095. Entra in ebollizione a 270°, e non si congela a — 16°. Distinguesi bastantemente dal creosoto, la cui soluzione acquosa ha un sapore dolcigno ed analogo a quello del fumo. Distinguesi inoltre per la proprietà che ha di combinarsi con la potassa caustica e di separarsene subito in cristalli, quando la lisciva è alquanto concentrata. L'acqua ne scioglie 1 1/000. Al contrario 100 parti di picamaro sciolgono a caldo 5 parti d'acqua che può in seguito separarsi con la distillazione. Si mescola in tutte le proporzioni con l'alcoole anidro o poco acquoso, con lo spirito di legno, l'etere, gli olii grassi e gli olii volatili, il petrolio ed il solfuro di carbonio. A freddo non si combina con l'eupione che descriverò più sotto; ma vi si combina a caldo, e separasi un'altra volta col raffreddarsi. L'acido solforico concentrato e freddo lo scioglie, e l'acqua lo precipita di nuovo. L'acido solforico bollente lo scompone. Non si combina con gl'acidi allungati, tra i quali bisogna eccettuare l'acido acetico che vi ha grande affinità. A freddo, scioglie il bromo, il iodo, il solfo ed il fosforo, a caldo scioglie il selenio. Il potassio vi si ossida con isviluppo di gas. Precipita il cloruro aurico in azzurro intenso. Se vi s'immergono i cristalli di nitrato argentico, molto prontamente si ripristinano. Coll'ebollizione scioglie l'acido borico, e molti acidi cristallizzati d'origine organica. Scioglie le resine, la canfora, ma non il caoutchouc. Ha poca affinità pe' grassi solidi; dopo fusi con esso, separansi col raffreddamento. Scioglie inoltre delle basi vegetali, e molti de' loro sali. Si unisce al creosoto. Quando si mescola con acqua di sangue forma un precipitato polveroso, e non come nel creosoto, una massa coerente.

Il picamaro non è stato ancora esaminato. È come il creosoto un corpo elettronegativo e si combina con le basi. Il *sale potassico* s'ottiene sciogliendo il picamaro col mezzo del calore in una lisciva d'idrato potassico d'una densità di 1,15 che ne scioglie 0,7 del suo peso. Col raffreddamento la combinazione cristallizza in aghi, che si possono privare della potassa aderente con lavande in alcoole

concentrato. È poco solubile in un liquore che contiene potassa libera, ciò che permette di precipitarlo parzialmente, aggiungendo dell' idrato potassico alla sua soluzione nell' acqua. Disseccato, non si altera all' aria; umido è scomposto dall' acido carbonico dell' aria. Se il sale non è stato purificato esattamente prende a poco a poco un colore azzurro dovuto ad una materia colorante che sarà descritta più sotto. I cristalli reagiscono al modo degli alcali sul tornasole. Sono scomposti dall' acqua che lascia del picamaro e scioglie un sale basico. L' addizione di una piccola quantità di potassa fa che il picamaro separato si ridiscioglie. L' alcoole anidro ne estrae il picamaro, e lascia il sale basico allo stato solido. L' alcoole acquoso lo scioglie all' ebollizione, col raffreddamento se ne deposita un' altra volta la più gran parte in belli cristalli: 100 parti di sale lasciano col ridurli in cenere, 32 parti di carbonato potassico, che corrispondono a 16,5 parti di potassa, ed a 83,5 parti di picamaro. Il *sale sodico* si comporta della stessa maniera, ma ha più tendenza a cristallizzare. Il *sale d' ammoniaca*, si produce molto facilmente bagnando il picamaro con ammoniaca caustica liquida. Con questo mezzo il corpo oleoso si rapprende. Riscaldata la mescolanza se ne discioglie gran quantità, e la parte non disciolta entra in fusione, ma diviene di nuovo cristallina col raffreddamento. La soluzione dà cristalli di sale ammoniaco. Il *sale calcico* s' ottiene mescolando la soluzione del sale precedente, con quella di una piccola quantità di cloruro calcico. Dopo qualche istante, il sale calcico, che è poco solubile, si rapprende in gruppi d' aghi cristallini concentrici. Il *sale baritico* forma un precipitato terroso.

Capnomoro. Reichenbach ha anche scoverta un' altra sostanza oleacea pressochè indifferente, che ha chiamato capnomoro (da χάπνος fumo μοῖρ parte, parte del fumo) Trovasi tra i prodotti oleosi ordinari della distillazione secca delle sostanze vegetali od animali; si ricava nel seguente modo: Distillasi in parte il catrame, prodotto dalla distillazione secca, disprezzando le prime parti più leggiere dell' acqua, raccogliendo solamente quelle che vanno al fondo. Si satura esattamente, col carbonato di potassa, l' acido acetico contenuto in questa porzione. Separasi un olio che si agita con cautela in una soluzione di potassa del peso specifico di 1, 20. Si lascia chiarificare la mescolanza e si separano le parti indisciolte, che non contengono affatto capnomoro. Riscaldasi lentamente in vaso aperto la soluzione alcalina sino all' ebollizione; si sostiene in questo stato per poco tempo, si fa raffreddare, e cautamente si neutralizza mercè l' acido solforico. Separasi allora un olio d' un bruno nero che si versa in una storta contenente un poco di potassa caustica in quantità tale che la mescolanza dopo essere stato agitata, reagisce alcalinamente; in prosieguo si distilla ma non mai fino alla compiuta secchezza. Il prodotto è un olio chiaro, d' un giallo pallido, che si scioglie subito in una soluzione di potassa caustica di 1, 16, e si procede con questa soluzione nel modo come di sopra. Si elimina così quanto vi è non disciolto, e si fa bollire la soluzione; si raffredda, e trattasi con l'acido solforico allungato ed in leggiero eccesso, e si distilla l' olio che è separato con una debole soluzione di potassa. Si ripete questa operazione tre vol-

te. Adoperasi la prima volta una soluzione di potassa di 1, 12, la seconda una soluzione di 1, 08, e la terza una di 1, 05. Si ottiene lo scopo, quando l'olio si scioglie senza residuo in una soluzione di potassa debole. L'ultima porzione d'olio che è rimasta in questa soluzione senza sciogliersi, è il prodotto che contiene molto capnomoro perchè si possa separare questo corpo. Se quest'ultima porzione d'olio è troppo debole vi si può aggiungere la porzione precedente.

La sostanza sciolta con la potassa è creosoto. Trattasi quest'olio insolubile in una soluzione debole di potassa, con una nuova soluzione di 1, 20 peso specifico, e si agita vivamente. Questa ne toglie ancora una porzione di creosoto; si separa dall'olio con la distillazione. Il prodotto che è quasi senza colore, si mescola in seguito col suo volume di acido solforico concentrato, col quale si riscalda, con che si colora in rosso. Se in questo punto non si separa eupione, nè in prosieguo, nè dopo qualche tempo, le operazioni precedenti hanno avuto pieno successo. Presentandosi, al contrario, dell'eupione, la preparazione non merita più la stessa confidenza, non essendosi ben separato l'eupione. Dopo che la soluzione nell'acido solforico si è raffreddata vi si aggiunge il doppio volume d'acqua; si riscalda, s'intorbida, e si separa un poco d'olio, che si toglie. Si satura il liquore acido con ammoniaca, e togliesi quello che si separa, e si distilla il liquore chiaro. Passa dapprima dell'acqua ammoniacale accompagnata da un poco d'olio, in seguito non viene che acqua, che si butta. Verso la fine dell'operazione, quando il sale comincia a seccarsi si aumenta il calore, e vedesi distillare un olio. Quest'olio che consiste principalmente in capnomoro, si discioglie in un volume eguale d'acido solforico; la soluzione si allunga, si satura d'ammoniaca, come per lo innanzi, e si distilla. Il capnomoro non viene che verso la fine, ove separa dei sali ammoniacali. Si lava subito con della potassa caustica, e si rettifica una o due volte con la precauzione di non distillare il tutto, ma di arrestare l'operazione quando il peso specifico del prodotto stillato è 0, 98, e che il punto d'ebollizione vuole elevarsi al di sopra di + 185°. Quel che resta nella storta è una debole quantità di un olio estraneo. Trattasi quindi il prodotto col cloruro di calcio, e si distilla in un apparato a secchezza. Si riconosce che sia puro allorchè, mescolato con acido muriatico in eccesso, non si colora in azzurro, ed anche al suo odore che deve essere piccante, e non nauseoso.

Il capnomoro possiede le proprietà seguenti: è un olio volatile, limpido e senza colore, di un potere refrangente uguale a quello del creosoto. Il suo odore è debole, ma piacevole, piccante, soprattutto quando si strofina tra le mani, rassomigliando in questo caso a quello del zenzero o del punch. Il suo sapore è poco notabile al primo istante; ma dopo qualche secondo diviene estremamente stitico; sparisce subito senza lasciare traccie. È appena grasso al tatto. La sua densità è di 0, 9775 a + 20° e 0^m, 718. La sua capillarità stà a quella dell'acqua come 45, 10 a 100. Non conduce l'elettricità, reagisce neutramente, fa sulla carta delle macchie grasse che spariscono senza lasciar traccia alcuna; non si altera in vasi pieni per metà, bolle a + 85, e 0^m,716. Distillasi senza alterarsi, nè brucia se non con luci-

gnolo, e la sua fiamma è fuligginosa. Riscaldato su lamina di platino, brucia senza lasciar residuo; è pressochè insolubile nell'acqua fredda; l'acqua calda ne scioglie una quantità sufficiente per intorbidarsi col raffreddamento. Il capnomoro al contrario si unisce all'acqua, ma meglio a caldo che a freddo; di modo che col raffreddarsi si separa dall'acqua. Si scioglie nell'alcool assoluto, e nello spirito di vino, e vi si può aggiungere molt'acqua senza che il liquore s'intorbida. Mescolasi in tutte le proporzioni coll'etere, e si separa l'acqua dell'etere idrato. Sciogliesi egualmente negl'altri eteri, negl'olii volatili e grassi, e negli olii empireumatici. Scioglie il fosforo, il solfo, molto meglio a caldo che a freddo. Il selenio vi si discioglie anche in poca quantità con l'aiuto del calore; ma se ne precipita col raffreddarsi. Questa soluzione è di un colore dorato. Il cloro, il bromo, ed il iodo vi si sciolgono anche, ma il capnomoro si scompone formando degl'idracidi, ed una combinazione oleosa di alogene, che è ordinariamente senza colore.

Il capnomoro si scioglie senza scomposizione nell'acido solforico di 1, 85 peso specifico. La combinazione è chiara e di un colore di porpora; riscaldata, si scompone ed annerisce; ma quest'effetto non è prodotto dall'acqua o dalle basi salificabili, poichè il capnomoro entra nella composizione dei sali, da cui si separa con la distillazione a una certa temperatura. Quando si satura la soluzione acida con la potassa, solamente fino ad un certo grado si ottiene un precipitato che è una combinazione di solfato acido di potassa con capnomoro. Si discioglie nel liquido con l'aiuto del calore, col raffreddamento forma una vegetazione cristallina simile a cavoli-fiori. La sua reazione con il sale ammoniacale è stata di già menzionata. Tutto ci induce a credere che questi sali contengono un acido particolare che si potrebbe chiamare *acido solfocapnomorico*. Con la purificazione dei suoi sali mercè reiterate cristallizzazioni, si arriverà forse a scovrire un metodo più semplice, e più esatto per la preparazione del capnomoro. L'acido nitrico lo scompone, specialmente se è concentrato, e si favorisce la sua azione col calore. Formasi dell'acido ossalico, dell'acido carboazotico, ed una sostanza cristallizzabile ancora sconosciuta. Gli acidi, clorico e iodico, come gl'idracidi, non vi esercitano azione alcuna. L'acido acetico concentrato è il solo acido organico che scioglie un poco di capnomoro, cioè, 1/300. Il capnomoro istesso al contrario scioglie qualche acido organico, come gli acidi citrico, racemico, tartrico, ossalico, succinico, benzoico, carboazotico, gallico, e gli acidi grassi. L'acido malico non vi si scioglie; l'acido manganico s'annerisce.

Il potassio ed il sodio non esercitano sul capnomoro che un'azione poco notabile, covrendosi a poco a poco di una crosta bruna. Gli alcali e le terre alcaline non agiscono su di esso, come anche gli ossidi metallici facilmente ripristinabili, anche con l'aiuto del calorico. Il capnomoro discioglie molti sali, molte basi vegetali, molte sostanze vegetali grasse ed altre, come le resine, i principi coloranti, non che l'indaco. Quest'ultimo separasi col raffreddamento d'una soluzione saturata a caldo; il caoutchouc vi si gonfia, discioglies col calore, e rimane, coll'evaporazione del capnomoro allo stato elastico. La sua

soluzione si mescola a molt' alcool anidro, senza che il caoutchouc se ne precipita.

Cedrirete. Reichenbach ha scoverta anche una sostanza che appartiene ai prodotti della distillazione secca. Per prepararla trattasi l'olio empireumatico, rettificato, ottenuto con la ridistillazione del catrame di legno di faggio col carbonato di potassa per purificarlo d'acido acetico; poi si sottomette all'azione d'una soluzione di potassa caustica concentrata. Si separano le soluzioni alcaline dalle parti insolubili dell'olio (eupione, capnomoro, mesite) e si neutralizza la potassa coll'acido acetico. Con questa operazione separasi anche una nuova porzione di olio disciolta, sebbene un' altra ne resta combinata all' acetato di potassa che si separa con distillarla. Si raccolgono separatamente i prodotti passati i primi. Quando la mescolanza è distillata sino al terzo circa si saggia se una goccia della sostanza che arriva in quel mentre produce un precipitato rosso in una soluzione di solfato di perossido di ferro; se ciò avviene si raccoglie il rimanente. Questo prodotto ha la proprietà di colorarsi in rosso con soluzione di perossido di ferro, o di bicromato di potassa e d' acido tartarico, e di produrre dopo 5 minuti un precipitato cristallino, composto d'aghi, che riempiono tutto il liquore, vi si depositano lentamente, fino a che quest' ultimo diviene senza colore. Tutte le sostanze che abbandonano facilmente l' ossigeno, manifestano lo stesso effetto. L' ossigeno dell' aria colora anche il liquore in rosso. Questi cristalli rossi sono stati chiamati *Cedrirete* da Reichenbach, nome derivato da *cedrium*, termine antico per l' acqua acida che si ottiene nella fabbricazione del catrame, e da *rete* filo, poichè i cristalli si trovano intricati sul filtro come dei filuzzi. Il cedrirete possiede le proprietà seguenti: cristallizza in fini aghi rossi, è infiammabile, divampa fortemente quando si accende, e brucia senza residuo. Solo, non è fusibile; si scompone ad un dolce calore, e ad una temperatura più elevata si carbonizza. L' acido solforico puro di acido nitrico, lo discioglie prendendo un colore azzurro d'indaco, che passa al bruno giallo allorchè si riscalda, o si allunga con acqua; ciò che è sciolto si scompone. L' acido nitrico debole non vi ha azione alcuna, sebbene l'acido concentrato lo scompone compiutamente. L' acido acetico bollente della densità di 1,07 ne discioglie una piccola quantità, che non separasi quando si satura l' acido coll' ammoniaca.

Questo corpo è insolubile nel solfuro di carbonio, l' acqua, l'alcool, i diversi eteri, l' olio di terebintina, l' eupione, il picamaro, il capnomoro, il petrolio, l'olio di mandorle e nella paraffina in fusione. Disciogliesi al contrario, a freddo, nel creosoto, con un colore di porpora, e può essere precipitato da questa soluzione, coll' alcoole allo stato cristallino. La soluzione si scompone, tanto ai raggi solari che col riscaldarla, di modo che il cedrirete è distrutto, e colorisce il liquore in giallo.

Reichenbach pensa che la solubilità del cedrirete nei liquori creosotiferi, congiunta alla facilità con la quale si scompone, darà la chiave per ispiegare i diversi cambiamenti di colore osservati nell'acido pirolegnoso e nel catrame, soprattutto il colore rosso che si produce e che passa al bruno dopo qualche tempo.

Pittacale. Reichenbach ha ancora trovato nell'olio di catrame una sostanza che la barite colora in azzurro d'indaco alla quale dà il nome di pittacale (da χαγγος bello, e πιττα resina). Non indica la maniera di ottenerlo allo stato puro. L'esperienza serve a provare la sua presenza nell'olio di catrame. Quando si neutralizza con la potassa la maggior parte dell'acido contenuto nella parte dell'olio che guadagna il fondo dell'acqua e che per conseguenza non si svolge che ad un'epoca molto avanzata della distillazione, e che vi si aggiunge in seguito dell'idrato di barite agitandolo, l'olio diviene azzurro oscuro dovunque arriva a contatto dell'aria. Niun altra base, eccettuatane la barite opera questa reazione. Il colore non conservasi in questa mescolanza, ma a poco a poco si fa nera. Intanto la materia colorante pura si conserva senza alterazione. Il pittacale puro ha le seguenti proprietà. Precipitato dalle sue soluzioni o ottenuto con l'evaporazione, si riunisce in massa azzurra oscura, solida, facile a rompersi, come l'indaco. Prende come quest'ultimo, un lucido metallico rameico, il cui colore si cambia secondo il grado di purezza in giallo d'oro, e anche in giallo-ottone il più puro. Tutte le sostanze sulle quali si distende questo corpo sembrano dorate. È insipido ed inodora, non è volatile, e dà ammoniaca con la distillazione. Non si scioglie nell'acqua, ma vi resta sospeso in uno stato di tenuità sì grande che passa a traverso i filtri e colora il liquore in azzurro. L'aggiunta di un alcali lo separa dal liquore. Può farsi bollire lungo tempo in questa specie di soluzione, senza che provasse la menoma alterazione. Gli acidi fanno volgere il colore al rosso. Essi sciolgono il pittacale, gli alcali lo separano di nuovo, ma il precipitato non ha più un colore tanto azzurro quanto quello del pittacale adoperato. Il solo acido acetico si comporta in altro modo; la soluzione in quest'acido è rosso aurora, e prende un bel colore con l'aggiunta di un eccesso d'alcali. Col microscopio, si osserva che il precipitato ottenuto da una soluzione nell'acido acetico si compone di piccoli aghi cristallini. La combinazione con l'acido acetico è secondo Reichenbach, un reagente anche più sensibile del tornasole all'azione degli acidi e degli alcali. Del rimanente, questa materia azzurra si precipita tanto coll'allumina che con l'ossido stagnico, e fissa sul cotone ed il lino un azzurro assai stabile per resistere alla luce, all'acqua, al sapone, all'ammoniaca, al vino, all'orina.

Eupione (ευ buono, e πιων, grasso). Questa sostanza è un olio volatile notabile, che Reichenbach ha separato dai prodotti della distillazione, e che distinguesi per una perfetta inalterabilità alla quale si riferisce il nome che gli è stato dato. Quest'olio accompagna la paraffina alla quale aderisce fortemente. Distinguesi dagli altri olii pirogenati in ciò che è molto meno solubile nell'alcool anidro come succede per la paraffina. Secondo Reichenbach se ne ottiene in maggior quantità con la distillazione dei corpi nitrogenati. Si separa allo stato liquido nello stesso tempo che la paraffina, quando purificasi quest'ultima con l'acido solforico concentrato. Per ottenerlo mescolasi l'olio empireumatico con un peso uguale al suo d'acido solforico concentrato, e si espone la mescolanza al calore del bagno-maria. L'eupione e la paraffina se ne separano, e vengono a

gelle, nel mentre che l'olio restante trovasi combinato con l'acido, e comunica a questo una tinta nera. Si separa, e si tratta di nuovo con un peso eguale di acido solforico concentrato, al quale si aggiunge 1/3 di nitro, e distillasi la mescolanza fino a che 3/4 dell'olio sieno passati; ordinariamente vi rimane della paraffina. L'acido nitrico distrugge l'olio estraneo che resta, e i cui residui abbisognano di un novello trattamento per esserne del tutto tolti. Trattasi l'olio alternativamente con l'acido solforico concentrato, e con lisciva di potassa concentrata, sino a che questa non è più colorata in bruno. Si distilla in seguito con acqua, e si dissecca nel vòto al di sopra di un vaso contenente dell'acido solforico. È compiutamente pura quando può essere bollita con potassio senza alterarne la lucentezza; ma per ottenerla a questo grado di purità ordinariamente è mestieri riscaldarvi qualche frammento di potassio, in modo che questo dia origine a dei fiocchi bruni.

Reichenbach è riuscito a preparare l'eupione anche più puro che per lo innanzi; in questo stato è il più leggiero di tutt' i liquidi. L'ha ottenuto a questo grado di purità, adoperando i prodotti della distillazione dell'olio de' naveni. Si sottopone alla distillazion quest' olio in una storta di ferro ad una temperatura la più elevata che si può, senza che strabocca. Si raccolgono separatamente i primi e gli ultimi prodotti, poichè contengono generalmente delle sostanze che si solidificano col raffreddamento. Il resto è liquido, e si mantiene in questo stato d'aggregazione; ha un peso specifico=0,86. Si ottiene con la rettificazione l'eupione fluido come acqua, leggermente colorato in giallo e del peso specifico di 0,83. Con una semplice rettifica, senza alcun uso di reagenti, può portarsi a quello di 0,77. Quando agitasi per lungo tempo con l'acido solforico concentrato, e si distilla, si lava con una soluzione di potassa, si tratta più volte con l'acido solforico, il salnitro e la potassa, secondo il processo già conosciuto, si ottiene del peso specifico di 0,70. Si rettifica ad una temperatura al di sotto di 50°, quindi un'altra volta a + 36° in tal maniera che ne passa in un minuto 1 a 2 goccie, si giunge ad averlo del peso specifico di 0,685, e con novella rettifica alla stessa temperatura e sul cloruro di calcio questo peso decresce fino a 0,655. In questo stato l'eupione ha le proprietà seguenti: È senza colore, perfettamente limpido, ha un debolissimo potere rifrangente, e un potere dispersivo molto minore di quello dell'acqua; ha odore piacevole di fiori, ma niun sapore. Sentesi sulla lingua una freschezza. Non è nè grasso nè ruvido al tatto. La sua fluidità eccede quella di tutti gli altri liquidi. Il suo peso specifico a + 20° e 0^{m}, 716 di pressione è 0,655; non si distende sulla superficie dell'acqua, e la sua capillarità stà a quella dell'acqua come 37,83 : 100. Non conduce l'elettricità; è perfettamente neutro, si conserva senza alterarsi, la luce non vi esercita niuna azione scomponente. Brucia con fiamma cedrina, chiara, brillantissima. L'eupione è insolubile nell'acqua, si mescola in tutte le proporzioni con l'alcool anidro ma è pochissimo solubile nell'alcool di 0,82. Si mescola pure in tutte le proporzioni con gli eteri, e molti olii grassi e volatili.

L'eupione scioglie un poco di solfo e di fosforo, più a caldo

che a freddo; combinasi al cloro, al bromo, al iodo, senza scomporsi, e separa questi due ultimi dall'acqua. Il potassio resta senza alterarsi nell' eupione, e vi si può conservare. Gli acidi inorganici concentrati non vi hanno azione dissolvente o scomponente. Gli alcali non lo sciolgono, se non è mescolato ad altri corpi, per esempio al creosoto. Gli ossidi metallici facilmente riducibili non vi esercitano influenza di sorta. L'eupione non iscioglie i sali, nè le basi vegetali, nè in generale le resine; si mescola non pertanto col balsamo di copaive. Il caouthouc si gonfia rapidamente in questa sostanza, ma senza disciogliervisi. La caffeina, e la piperina vi sono disciolte, in questo modo si possono ottenere cristallizzate. Generalmente parlando si può dire che l' eupione appartiene ai corpi i più indifferenti, che non si mescolano che con qualche sostanza grassa e qualche eterato, ad esclusione di tutti gli altri corpi semplici e composti.

L'eupione è stata analizzato da Hess che l'ha trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	83,59	5	83,617
Idrogeno	16,41	12	16,383

Secondo le ricerche di Hess, risulta interamente dall' influenza dell' acido solforico su le pirelaine. Secondo questi la sua composizione può essere rappresentata con la formola $6C + 12H$. Quando trattasi quest' olio con l'acido solforico, una parte viene scomposta compiutamente; in un' altra parte 1 atomo di carbonio s' ossida a spese dell' acido solforico, e l' olio si trasforma in eupione, mentre che si sviluppa 1 atomo di acido carbonico e 2 atomi di acido solforoso.

Ho ora esposto nel loro assieme i corpi particolari, che Reichenbach ha estratto dai prodotti della distillazione secca del legno di faggio. Si vede che preparando queste sostanze ve ne sono talune che non sono state ancora esaminate, e che in questa operazione i reagenti ne distruggono altre. Tra queste sostanze vi sono degl'olii volatili alcuni de'quali sono distrutti e trasformati in resine, ed altri non soffrono alcuna alterazione. Questi corpi ci sono ancora sconosciuti, o presso a poco. Non si è fin qui esaminato che un solo olio volatile prodotto con la distillazione secca, cioè, l'olio che è contenuto nello spirito pirolegnoso. Secondo Kane, s' isola saturando lo spirito legnoso concentrato ma grezzo col cloruro calcico e distillando il liquore a bagno-maria fino a secchezza; con questo mezzo l' olio passa con una porzione di spirito di legno, che si separa con l' acqua. Allorchè Kane distillò quest' olio senza unirvi altro corpo, passò prima un poco di mesite e di spirito legnoso, in seguito, cambiando il recipiente, l' olio si sviluppò a un punto d' ebollizione assai elevato. Ha un odore particolare, resinoso, aromatico, è senza colore, fluido, ma non volatilissimo. Assorbe l' ossigeno dell' aria e si colora in giallo. Secondo Kane l' olio senza colore è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	83,78	20	84,18
Idrogeno.	10,79	30	10,32
Ossigeno.	5,43	1	5,40

$= C^{20}H^{30} + O$. Rinvenne che l' olio il quale avea preso un colore giallo per una esposizione di 24 ore al contatto dell' aria, era composto secondo la formola $C^{40}H^{60} + O$. Sebbene questa composizione s' accorda con le proporzioni determinate, è possibile che sia apparente, poichè, come si osserva in altri olii suscettivi di resinificarsi, l' olio giallo potrebbe essere una soluzione di un prodotto nuovo, non volatile, nella parte che non ha provato alterazione. La resina del genere *pinus* avendo per formola $C^{20}H^{30} + 2O$, potrebbero considerararonsi questi olii come gradi superiori d' ossidazione del medesimo radicale $= R + O$, $2R + 3O$ e $R + 2O$.

Nella parte la meno volatile del catrame, Laurent ha scoverto anche due altre sostanze, alle quali ha dato il nome di *crisene* e di *pirene*. Separansi i 4/5 di catrame con la distillazione in una storta di vetro, s' introduce il 1/5 che resta in un' altra storta più piccola, e si continua la distillazione. Se ne raccoglie il prodotto quando vi si formano delle squame cristalline col raffreddamento. Queste squame sono la pirene. Si continua la distillazione aumentandone la temperatura fino a tanto che non vi resta altro che carbone. Con questo mezzo si sviluppa alla fine una sostanza giallo-rossa che si deposita in parte nel collo della storta ed in parte nel recipiente. Questa sostanza è la crisene imbrattata d' un olio pirogenato spesso, di pirene, e di un corpo rosso. Troncasi il collo della storta, e si umetta all' interno con etere, dopo di che la crisene può essere distaccata per mezzo di un filo metallico. Si tritura nell' etere, che scioglie la materia rossa, come anche l' olio e la pirene, lasciando la crisene in polvere gialla.

Crisene. Lavasi sur un filtro coll' etere sino a che il suo colore diviene di un giallo puro, e non inchina nè al rosso, nè al verde. Dopo la disseccazione, forma una polvere insipida e senza odore. Il suo punto di fusione trovasi tra 230° e 235°. Col raffreddamento si rapprende in massa composta d' aghi intralciati e di un colore più oscuro della polvere. Ad una temperatura più elevata si sublima non lasciando che piccolo residuo di carbone. Brucia quando si pone su i carboni ardenti. È insolubile nell' acqua e nell' alcool, e pressochè insolubile nell' etere. L' olio di terebintina bollente ne scioglie una piccola quantità; la parte sciolta si separa in fiocchi gialli col raffreddamento. Con il bromo, sviluppa dell' acido idrobromico, e forma un corpo bromifero che si distrugge col calore. L' acido solforico concentrato lo colora in bruno rosso disseminato di macchie violette. A caldo la discioglie; la soluzione è d' un bel verde-fosco. È sufficiente una piccolissima quantità di crisene per produrre questo colore. Secondo Laurent la crisene è formata di :

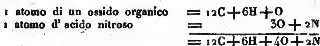
	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	94.83	3	94,25
Idrogeno	5,18	2	5,30

Laurent osserva che i corpi gialli sublimati, somministrati, in simili circostanze da altre materie, per esempio dal succino, verso la fine della distillazione, non sono crisene, ma corpi essenzialmente differenti da quest' ultima per le loro proprietà.

Trattata con l' acido nitrico bollente la crisene si gonfia e diviene rossa con isvolgimento di vapori rossi. Allorchè è terminata l' azione dell' acido, rimane una sostanza rossa più pesante dell' acido, ed in parte allo stato di polvere, in parte allo stato di una massa coerente. L' acido è giallo rosso, e l' acqua ne precipita dei fiocchi gialli. Aggiungesi questo precipitato al residuo non sciolto, che si spossa in prosieguo con acqua, ed alcoole bollente. Il corpo che rimane in questo punto, presenta l' aspetto dell' ossido mercurico. È senza odore ed insipido, non solubile in acqua, poco solubile nell' alcool ed etere. L' acido solforico freddo lo scioglie in bruno-giallo. L' idrato potassico sciolto nell' acoole ne estrae una parte che colora il liquore in bruno. Posto sui carboni ardenti brucia con debole detonazione e sviluppando vapori gialli e vapori rossi. Riscaldato rapidamente in un cannello di vetro, produce gli stessi fenomeni, eccettochè si fonde e si gonfia prima della detonazione. È stato trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato
Carbonio	59,31	12	59,8
Idrogeno	2,35	6	2,4
Nitrogeno.	11,66	2	11,7
Ossigeno	26,70	5	26,1

Dietro ciò sembra contenere:



1 atomo di un ossido organico $= 12C + 6H + O$
1 atomo d' acido nitroso $= 3O + 2N$

$= 12C + 6H + 4O + 2N$

Laurent gli dà il nome di *nitrito di crisenasse*.

L' alcoole col quale si fa bollire produce coll' acqua un precipitato composto di una maniera analoga, ma che non è stato più da vicino esaminato.

Siccome l' idrialina ha la stessa composizione su 100 parti della crisene, Laurent cercò di produrre con l' idrialina e l' acido nitrico una combinazione analoga a quella studiata. La reazione fu effettivamente la stessa, ed il prodotto aveva proprietà del tutto simili, ma una composizione differente. La polvere rossa ottenuta conteneva:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	64,145	15	64,50
Idrogeno	2,995	8	2,82
Nitrogeno	10,500	2	9,98
Ossigeno.	22,360	4	22,79

Sembra per conseguenza risultare di:

1 atomo d' un ossido organico $= 15C + 8H + O$
1 atomo di acido nitroso $3O + 2N$

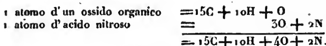
$$= 15C + 8H + 4O + 2N$$

La *pirene* si ottiene mescolando l' etere che ha servito a lavare la crisene, con l' olio distillato, dal quale la pirene si è depositata. L' etere scioglie l' olio pirogenato ed un poco di pirene, che di nuovo si deposita, quando si raffredda la soluzione per qualche ora sino a 0°. Si decanta il liquido, e si separa la pirene dall' olio depositato con la filtrazione, e per una pressione regolata nella carta sugante. Dopo ciò distillasi, non raccogliendone che 4/5 del prodotto, si toglie l' olio con una piccola quantità d' etere, ed in prosieguo si scioglie nell' alcool bollente; la pirene cristallizza col raffreddamento. Ha ordinariamente un colore giallognolo che può dipendere da un resto di crisene. Dopo il disseccamento presenta l' aspetto di un talco in polvere; sottoposta al microscopio composto può riconoscersi essere cristallizzata in tavole romboidali. Si fonde tra 170° e 180°; si rapprende in massa cristallina, fogliacea. Può sublimarsi senza alterazione; il suo vapore è senza odore. Rassomiglia molto alla paranaftalina di cui ne ha la composizione, C4H4; ma comportasi differentemente con l' acido nitrico; in effetti, la paranaftalina dà un prodotto privo d' azoto, e la pirene somministra un nitrito d' un ossido organico.

Quando si fa bollire la pirene con l' acido nitrico, non si opera prontamente una scomposizione reciproca, ed il nuovo prodotto si separa sotto forma di un olio denso, bruno-rosso, che viene alla superficie. Dopo aver lavato questo prodotto con acqua, si fa bollire nell' alcoole, e si fa disseccare. Dopo ciò presenta l' aspetto della gomma-gotta, se se ne eccettua il colore più rosso, ed è talmente fusibile da liquefarsi nell' alcoole bollente. È insolubile nell' acqua, e pressochè insolubile nell' alcoole, e nell' etere. Riscaldato si comporta come i nitriti precedenti. L' acido solforico la scioglie colorandosi in bruno giallo. È composta di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	65,25	15	64,20
Idrogeno	3,49	10	3,49
Azoto	9,34	2	9,80
Ossigeno	22,76	4	22,51

Per conseguenza risulta di:



1 atomo d'un ossido organico	$= 15C + 10H + O$
1 atomo d'acido nitroso	$= \quad 3O + 2N$
	$= 15C + 10H + 4O + 2N.$

Laurent lo chiama nitrito di pirenase.

4°. *Catrame e pece* (pix liquida e pix sicca). Si dà questo nome ad un olio empireumatico che è ordinariamente mescolato con quantità notabile di resina non distrutta, e che si ottiene sottoponendo ad una specie di distillazione per *descensum* le parti più resinose di varie specie di pini. Per ottenere il catrame s' incava nel pendio d' un monticello una fossa in forma di cono la cui sommità è rivolta verso il basso, dove vi ha un' apertura che comunica con un gocciolatoio poco inclinato, pel quale il liquido è condotto in un serbatoio praticato al lato di questa fossa. Si riempie quasi intieramente la fossa di legno fenduto, uno de' lati della fossa ha, verso la parte superiore una specie di fumaiolo, e la fossa si copre con rami d' alberi, terra o zolle in modo che l' aria vi possa penetrare da qualche apertura che vi si pratica. Si accendono le legna dall' alto, e si modera il fuoco otturando a poco a poco le aperture; in modo che le legna si carbonizzano solamente, ed il calore si propaga dall' alto in basso. Nel medesimo tempo la legna situata più da vicino all' origine del calore produce una porzione d' olio empireumatico che è assorbito dalla resina contenuta nel legno situato al di sotto e la rende fluida, in modo che questi due corpi colano insieme verso il fondo della fossa, e da questa nel gocciolatoio. Al cominciamento dell' operazione distilla molto acido pirolegnoso mescolato col catrame più fluido, ma in prosieguo la quantità del liquido acquoso diminuisce gradatamente, ed il catrame che passa acquista più consistenza. Quando il calore a poco a poco guadagna il fondo della fossa, l' operazione è terminata e resta nella fossa un carbone brillante e compattissimo.

In Alemagna, dove le legna valgono più che in Isvezia, si adopera, in vece di una fossa un cilindro di lamierino, che ha nella parte inferiore di un gocciolatoio, e che si chiude ermeticamente dall' alto dopo averlo riempiuto di legna; intorno a questo cilindro, e a poca distanza, trovasi un altro cilindro costruito in fabbrica; questo assetto permette di riscaldare tra i due cilindri, e di meglio regolare il calorico, inguisa da perdersi minor catrame. Sul principio, passa un liquido resinoso, chiamato *bile di catrame*; alla superficie del quale si riunisce, dopo qualche riposo, un liquido fluido poco colorato, che distillandolo con acqua dà una specie di olio di terebintina fetido (oleum pini, ol. templinum), e lascia nel vaso distillatorio quel che chiamasi *pece bianca* (pix alba). È presumibile che queste sostanze si sono sviluppate dal legno sottoposto alla distillazione secca senza aver sofferto alterazioni notabili.

Il catrame è massa vischiosa, bruna, semi-fluida, che conserva per lungo tempo la mollezza. È composto di molte resine pirogenate, combinate con acido acetico, come anche della colofonia, e

deve la sua fluidità all' olio di terebintina, ed all' olio pirogenato ne' quali le resine sono disciolte. Se si stempera il catrame nell' acqua, questa si colora in giallo, e prende il sapore del catrame; acquista la proprietà nello stesso tempo di reagire a modo degli acidi. Questa soluzione ha preso il nome di acqua di catrame (*aqua picea*); se ne servono qualche volta in medicina, nelle concerie per far gonfiare le pelli, ed in molte altre circostanze. Del rimanente il catrame è solubile nell' alcool, l' etere, gli olii grassi e gli olii volatili.

Se distillasi il catrame con acqua, passa una mescolanza d' olio di terebintina con molt' olio pirogenato ed un poco di piretina, mescolanza bruna e d' un odore disaggradevole. Si dà a quest' olio il nome di olio di pece; con una nuova distillazione con acqua si scolora. Resta nel lambiceo una massa fusa che s' indurisce col raffreddarsi, e che ha ricevuto il nome di pece (*pix sicca* o *navalis*). Nondimeno la pece si ottiene ordinariamente con la distillazione con acqua; per ottenerla si svapora il catrame in caldaroni ad un dolce calore, durante la quale operazione le parti meno volatili dell' olio di pece si depositano sulle verghe dei rami sospesi nel fumaiolo. L' olio di pece così ottenuto contiene molto catrame, ed è sì denso da restare aderente ai rami; si distacca e si conserva in botti.

La pece è composta di resina pirogenata e di colofonia, ma la sua massa principale consiste in piretina. È molle alla temperatura di 33°, di modo che può essere ammassata e tirata in fili. Una palla di pece molle impastata si rompe quando si butta con forza contro terra, e la sua rottura in questo caso è brillante. La pece si fonde nell' acqua bollente, si scioglie nell' alcool, come anche nei carbonati ed idrati alcalini.

Gli usi della pece e del catrame sono estesissimi. Il catrame serve ad ungere gli assi, ed a spalmarne gl' intavolati, ed i canapi che vogliensi preservare dall' influenza dell' acqua e dell' aria. La pece serve agli stessi usi, ed in molte altre circostanze. Il catrame che non è addensato, e l' olio di pece possono sostituirsi agli olii grassi nella preparazione del gas per l' illuminazione, e costituiscono certamente la materia la più economica, e la più convenevole per questa operazione.

In Russia si prepara una specie di catrame fluido distillando il legno di betulla; ivi si chiama *deggut* o *deggert* e se ne servono per ungere il cuoio di Russia. L' epidermide della corteccia del legno è quella soprattutto che dà l' olio pirogenato.

5°. *Carbone*. Quando preparasi l' acido pirolegnoso vi resta nel vaso distillatorio uno scheletro di legno trasformato in carbone. Questa carbonizzazione può eseguirsi in diverse maniere. Qualche volta vi si procede senz' aver riguardo ai prodotti volatili che si svolgono e si lasciano perdere occupandosi unicamente della preparazione del carbone. In generale la carbonizzazione si fa secondo due differenti principii; si opera in uno spazio chiuso applicandovi il calore al di fuori, cioè, si ricorre alla distillazione secca, oppure si riscaldano le legna in uno spazio che non è perfettamente chiuso, caso nel quale una porzione del legno adoperato è bruciato, e serve pel calore che sviluppa a trasformare il rimanente in carbone.

Carbonizzazione di legna nei fornelli. a) Se si vuole nello stesso tempo raccogliere l'acido pirolegnoso, si effettua la carbonizzazione in grandi casse di lamierino, con coverchio che chiude bene; una di queste casse è situata in un forno di fabbrica, ripieno di legna, chiuso e riscaldato. Il gas che si sviluppa, deposita nel refrigerante tutto ciò che può condensarsi, dopo di che sono ricondotti nel focolare, ove bruciano e contribuiscono ad economizzare così molto combustibile. Quando non si svolge più gas si toglie la cassa dal forno con l'aiuto di un argano, e ve se ne situa un'altra. Non appena la cassa che contiene il carbone si è raffreddata se ne toglie il carbone, che non è considerato che come un prodotto secondario, mentre l'acido pirolegnoso è riguardato come principal prodotto dell'operazione.

b) Si preparano, con lamine di ghisa, dei grandi parallepipedi che possono essere aperti e chiusi ermeticamente; al di sotto del fondo, e dei due lati di questi vasi trovasi un focolare di fabbrica che serve a riscaldare il forno, il cui fumo è condotto verso la parte superiore. Dopo aver introdotto le legna in questo forno si carbonizzano riscaldandone l'esterno. Adoperando questo ordigno si può disporre in modo da raccogliere l'acido pirolegnoso, ed, in tutti i casi, si riconduce nel focolare il gas che si svolge.

Al contrario di ciò che si è in dritto di sperare, questa maniera di carbonizzazione dà carbone meno buono, ed in più poca quantità che quando l'aria vi ha accesso. Ciò avviene perchè tutto l'idrogeno, contenuto nelle legna, toglie del carbonio, non essendo a contatto con l'ossigeno col quale si possa combinare, quando si adopera al contrario il processo che si descriverà, vi penetra una certa quantità d'aria nella massa delle legna che si carbonizza, in modo che una gran parte dell'idrogeno brucia a spese di quest'aria, e lascia il carbone col quale si sarebbe combinato. Carbonizzando le legna in sicuro dell'aria, si ottiene una quantità di carbone eguale a 82 per cento del volume delle legna, ma che non fa che 23 per cento del suo peso, attesochè questo carbone è porosissimo. Per operare la carbonizzazione, si adopera 1/3 di legna contenuto nel forno, senza tener conto del calore prodotto dai gas che bruciano. Cosichè, deducendo questa porzione di legna, la quantità del carbone ottenuta è uguale a 70 per cento in volume, e a 20 per cento in peso di quello del legno.

Carbonizzazione della legna col processo ordinario. a) Per carbonizzare le legna si possono disporre in differenti maniere, ma in generale, si ammucchiano in modo che l'assieme forma un cono troncato, largo, e poco elevato o una massa di forma rotonda, pressochè a volta. Si covre l'assieme così disposto di zolle, e di polvere di carbone per impedire che vi penetra troppo aria. Si accende in seguito questa massa dal mezzo, e quando essa brucia si chiudono le aperture, e si regolano, di distanza in distanza, delle aperture, per dare uscita al fumo, e per permettere all'aria di rinnovarsi. Il volume delle legna diminuisce con la carbonizzazione di circa 1/3; di modo che la massa si abbassa a poco a poco, ed offre sovente delle crepacce che convien chiudere subito. Quando ben si conduce l'operazione se ne ottiene una quantità equivalente a circa il 70 per cen-

to del volume delle legna, ma ordinariamente non si ottiene che 61 a 65 per cento del peso di carbone (1).

b) La carbonizzazione con i fornelli di fabbrica si usa in Francia. Si costruisce un fornello cilindrico o conico di fabbrica, intorno al quale si eleva un masso di terra. L'aria arriva alla parte inferiore della catasta col mezzo di canali che si possono chiudere a volontà, ed al di sopra il fornello è ricoverto da un coverchio di lamierino che chiude ermeticamente, ed è provveduto di una canna di molti pollici di diametro che serve a condurre il fumo. Questa ultima passa per molte botti di legno comunicanti le une con le altre, e si perde in fine per un fumaiuolo. In luogo di covrire il forno come abbiamo detto si covrono qualche volta le legna con una massa di zolle e di polvere di carbone, discende a misura che le legna si abbassano con la carbonizzazione; il fumo in questo caso è portato via per una canna che parte dal fornello presso a poco dalla metà della sua altezza. Così hanno congiunto, nelle vicinanze di Parigi, il metodo che si adopera per preparare l'acido pirolegnoso con la carbonizzazione delle legna coll'antico metodo.

Ultimamente Schwartz ha fatto costruire, in Isvezia, un fornello nel quale le legna sono carbonizzate, secondo quello che si preparava con l'antico metodo, ma nel quale i prodotti della combustione; in luogo di disperdersi, si riuniscono in un gocciolatoio situato al fondo del fornello, di dove scolano mercè canali, che conducono nello stesso tempo il fumo, in un fumaiuolo situato a qualche distanza da quivi; il fumo è per questo modo obbligato passare per serbatoi dove l'acido pirolegnoso, ed il catrame si condensano. Riscaldasi con legna che si situano in una piccola apertura praticata nelle pareti del fornello. L'aria calda privata d'ossigeno si eleva nel forno, e carbonizza le legna che vi si trovano; e a misura che si raffredda, è cacciata fuori dall'aria più calda che si eleva ed arriva in fine nel fumaiuolo. Questa specie di forno è preferibile alla maggior parte di quelli adoperati, poichè le legna vi possono essere carbonizzate in grande; ma presenta un inconveniente comune a tutti gli ordigni simili, che consiste nell'essere obbligato a far venire le legna da luoghi lontanissimi, ciò che può bilanciare i vantaggi che presenta questo metodo. Si ottiene poco catrame, e molt'acido pirolegnoso, e qualunque fornello simile, che fosse sempre in attività potrebbe provvedere di acido pirolegnoso tutt'Europa, se si neutralizzasse l'acido così ottenuto con la calce, e dopo aver disseccato il pirolegnato calcico, si mettesse in commercio. Si potrebbe vendere a prezzo bassissimo, se si adattasse in modo da far servire all'evaporazione del pirolegnato calcico il calore svolto con la carbonizzazione.

Il carbone ottenuto con qualunque di questi metodi deve essere compiutamente carbonizzato, vale a dire, non deve contenere alcun cor-

(1) Sovente se ne ottiene molto meno per esempio 45 a 48 per cento del volume di legna; ma ciò si deve o ad una negligenza evidente, o ad errore di calcolo nascente dal valutarsi il volume del legno presso a poco dallo spazio che occupa la catasta mentre che il carbone è esattamente misurato. Con questo modo si stabiliscono i paragoni secondo i quali la carbooizzazione con questo metodo sembra tanto svantaggiosa.

po che può essere mandato via col calore; deve anche essere coerente e sonoro. I tizzi del carbone mal cotto debbono essere sottoposti ad una nuova operazione.

In generale le legna compiutamente secche danno 0,25 del loro peso di carbone, ma questa quantità varia da 0,22 a 0,27 secondo le specie di legna, lo stato igrometrico di queste, e la quantità di materie vegetali contenute nei loro pori. Secondo gli sperimenti di Karsten, la rapidità più o meno grande con la quale si riscaldano le legna, influisce molto sul risultamento; poichè questo chimico ha ritrovato, che quando si riscaldano le legna rapidamente sino al rosso non si ottengono che 2/3 della quantità di carbone che resta dopo una carbonizzazione lenta.

Ultimamente Chevrensse ha diretta l' attenzione dei chimici sulle differenze nelle proprietà che presentano i carboni di legna secondo la temperatura alla quale sono stati preparati. Introduce in una storta delle legna provvenienti da rami secchi, e le riscalda ad una temperatura vicina al rosso, che vi mantiene sino a quando non si svolge più prodotto volatile. Ne ritrasse in fine la metà dei carboni, e riscaldò l' altra metà sino al rosso. Paragonando le due specie di carbone così ottenute trovò: *a*) che il carbone non riscaldato sino al rosso non conduceva l' elettricità nè sviluppava elettricità col contatto dello zinco, era cattivissimo conduttore del calorico, e bruciavasi facilmente; *b*) che il carbone riscaldato fino al rosso conduceva l' elettricità e si caricava di elettricità negativa in contatto con lo zinco, che era tanto migliore conduttore del calorico, e bruciava tanto men bene quanto era stato più fortemente riscaldato, in modo che se s' introducevano nel gas ossigeno due pezzettini di carboni accesi dello stesso volume, il pezzo meno riscaldato era bruciato prima dell' altro anche a metà consumato; *c*) che i carboni si contraggono ad una temperatura elevatissima, in modo da provare una diminuzione di volume di 1/4 a 1/3, e che prima di aver provato il calore rosso, assorbono l' umidità e l' aria 10 volte più celeremente che dopo la calcinazione, ma che la quantità assorbita resta la stessa, ed aumenta il peso del carbone di 18 a 20 per cento. Queste differenze nelle proprietà del carbone, secondo la temperatura con la quale sono stati prodotti, sembrano meritare l' attenzione del fabbricante di polvere.

Prodotti della distillazione del carbon fossile. Dopochè l' illuminazione a gas è venuta in uso in Inghilterra, ed in altri paesi, e che la maggior parte di questo gas si ricava dalla distillazione dei carbon fossili, si è ottenuta una quantità di prodotti secondarii, che cominciano ad essere adoperati; e meritano la nostra attenzione.

1° *Catrame ed olio del carbon fossile.* Il carbon fossile sottoposto alla distillazione secca dà molto meno prodotto acquoso delle legna, e questi prodotti consistono in una soluzione di carbonato e di solfito ammonici, che possono essere adoperati alla fabbricazione del carbonato e del cloruro ammonici. La più gran parte di quello che passa in forma liquida nel recipiente è catrame puro, che somiglia un poco esternamente al catrame di legno, ma che ne differisce per l' odore e per molti altri rispetti. Nello stesso modo del catrame di legno, consiste in una soluzione di piretina nella pirelaina,

ma questa piretina non è acida, e non è che una combinazione di piretina e d'ammoniaca. Se distillasi questo catrame con acqua, passa nel recipiente una pirelaina di un giallo fosco, che molto rassomiglia al petrolio; va a galla d'una soluzione di carbonato ammonico, che si distilla con essa nello stesso tempo. Con ripetuta distillazione aggiungendo nuova quantità d'acqua, lascia, in fine un poco di piretina, è tale che allora distilla ed ha le seguenti proprietà: È di un giallo di paglia e di odore particolare forte e penetrante; rassomiglia molto al petrolio, che come abbiam detto, e, secondo tutte le probabilità, è un prodotto del carbon fossile; poichè questo prodotto ha origine sotto l'influenza di differenti circostanze. Il suo peso specifico è di 0,770, è volatile in modo che se si fa cadere una gocciola sulla mano si svapora rapidamente, e rimane secca la cute. Brucia con fiamma chiara e fuligginosa. Discioglie il caoutchouc, che resta dopo l'evaporazione dell'olio alla temperatura di 100°, conservando tutta la sua elasticità. Mackintosh, in Inghilterra, ha utilizzata questa proprietà per isciogliere il caoutchouc nell'olio distillato in grande, per preparare in questo modo le stoffe impermeabili, di cui è stata quistione nel volume precedente.

Blanchet e Sell hanno analizzato l'olio del carbon fossile, che avevano privato di naftalina con l'azione di una bassa temperatura, e distillato in seguito coll'idrato calcico. Il peso specifico di quest'olio era di 0,911, ed il suo punto d'ebollizione a 160°. Vi hanno trovato 88,94 di carbonio, e 9,15 d'idrogeno, ed in un altro sperimento 89,36 di carbonio e 9,00 d'idrogeno. Quest'ultimo ha per conseguenza dato 2 per 100 di perdita. Quest'olio aveva la proprietà di dare con l'acido solforico allungato una soluzione rossa, mentre che separavasi un olio che aveva un odore etereo, ma non empireumatico. Inoltre, produceva con l'acido solforico un acido che poteva saturarsi con la barite, senza dar luogo a precipitato.

Esaminando la pirelaina del carbon fossile, Runge ha trovato 3 olii basici e 3 olii, se non acidi, nondimeno elettronegativi, ai quali ha dato dei nomi secondo i colori che prendono in certe reazioni, per esempio, cianole, leucole, pirrole da *oleum* olio e κυανος azzurro, λευκος bianco e πῤῥος rosso; acido rosolico da *roseus* roseo; acido carbolico da *carbo* carbone; con l'aggiunta, a tutti questi nomi, della prima sillaba di *oleum* olio. L'olio di carbon fossile è prima rettificato una volta sull'ossido rameico, poi sottomesso ad un trattamento di cui si esporranno in appresso i particolari.

Cianole o olio azzurro. (Il nome è derivato dalla proprietà che questa sostanza ha di colorirsi in azzurro, assorbendo ossigeno col mezzo dell'ipoclorito di calce basico). È una base salificabile oleosa e volatile che si ottiene nel modo seguente. Si mescolano insieme 12 parti d'olio di carbon fossile, 2 parti di calce e 50 parti d'acqua e si abbandona questa mescolanza per lo spazio di 8 ore, avendo la sola cura di agitarla spesso. In seguito separasi dall'olio la soluzione acquosa che nel rincontro deve servirci e si distilla fino alla metà. Separandosi dal prodotto distillato il cianole dall'ammoniaca del pari che dagli altri tre corpi oleosi che Runge ha chiamato leucole, acido carbolico e pirrole.

Per conseguire ciò si tratti con l' acido idroclorico in eccesso, il prodotto distillato, tanto l' olio che l' acqua passata con esso. Con la distillazione separasi prima dell' acido carbolico e del pirrole, mentre che il cianole, e il leucole, che sono basi salificabili, restano combinate all' acido. Si continua la distillazione sino a quando qualche goccia del prodotto, trattata con l' acido nitrico concentrato, non più si colora in rosso bruno o giallo.

Il residuo nella storta è giallo; si soprasatura di soda caustica e si distilla. Le basi passano in questo caso accompagnate all' acqua. Si aggiunge al prodotto dell' acido acetico in eccesso, e si sottomette ad una novella distillazione. Si ottiene dell' acetato di cianole e di leucole con acqua, vi resta dell' acetato d' ammoniaca nella storta. Si desiste dalla distillazione allorquando una goccia di prodotto non manifesta più tinta gialla su di un pezzo di legno di pino.

Per separare le due basi l' una dall' altra, si trasformano in ossalati, ciò che si ottiene con la distillazione sull' acido ossalico, adoperandone una quantità minore di quella che è necessaria, oppure versandovi nuove porzioni d' acetato, sino a quando tutto l'acido ossalico trovasi saturato. L' acido acetico distillasi in prima solo, e se vi si aggiungono gli acetati in eccesso, anche questi ultimi. La massa salina che rimane nella storta è quasi secca, e contiene un principio colorante bruno, mescolato ad ossalato d' ammoniaca, a cianole e leucole. Si polverizza, e si tratta con un poco d' alcoole di 85 o/o, e si raccoglie sul filtro. L' alcool discioglie i principî coloranti, e lascia i sali allo stato bianco; si aggiunge ancora qualche goccia di alcoole sino a quando il liquido passa senza colore, quindi depurasi il sale con una maggiore quantità d' alcoole che si raccoglie a parte. Disciolgonsi in questo modo le due basi oleose combinate all' acido ossalico, e rimane il biossalato d' ammoniaca; con l'evaporazione dell' alcoole questi ossalati cristallizzan separatamente. Per separarli intanto più facilmente, disciogliesi il sale secco in poca acqua bollente, sino alla saturazione, e si abbandona la soluzione alla cristallizzazione. Si formano dei belli aghi senza colore che sono ossalato di leucole; dopo un certo tempo si rinvengono nell' acqua-madre rimasta delle larghe foglie, il cui colore va al bruno; è dell' ossalato di cianole. Si separano questi due sali tanto perfettamente per quanto è possibile, e si fanno cristallizzare ciascuno separatamente. Il sale di leucole è facile a purificarsi dal cianole, ma la preparazione di quest' ultimo allo stato puro è ben difficile. Il sale di cianole è perfettamente puro quando l' ossalato stropicciato sulla cute non più esala odore di fosforo che distingue i sali di leucole. Il principio colorante bruno si separa più facilmente con la dissoluzione nell' alcool, poichè, coll' evaporazione quest' ultimo porta via il principio colorante agli orli estremi del vaso, ordinariamente in istato d' efflorescenza. Quando distillansi questi ossalati con una soluzione di potassa caustica, o di carbonato di soda, le basi passano accompagnate da vapori d' acqua, ed una gran parte si scioglie anche nell' acqua condensata, e si lascia separare per mezzo dell' etere che le deposita coll' evaporazione spontanea.

Il cianole è dotato delle proprietà seguenti. È un liquido senza

colore ed oleoso, d' odore debole particolare, e non disaggradevole; è volatile, e si evapora facilmente all' aria. Contiene dell'azoto, la cui esistenza si prova facilmente con la distillazione secca del suo solfato, producendo dell' ammoniaca. È solubile nell' acqua, nell'alcoole, e nell' etere, e queste soluzioni non si possono svaporare senza perdita di cianole. Non ha reazione alcuna sui colori vegetali, ed i suoi vapori non producono fumi con quelli dell' acido idroclorico; ma forma con gli acidi sali neutri di cui la più parte cristallizzano; le sue proprietà basiche non sono tanto pronunziate per poterne separare gli ossidi di una maggior parte dei sali metallici. Nondimeno intorbida l' acetato di piombo, tanto il sale neutro, che il sale basico; l' acido nitrico lo scompone, ma non l' acido solforico, almeno non al di sotto di 100°. Gli alcali non lo distruggono punto, l' ipoclorito di calce basico lo trasforma coll' ossidazione in un acido, la cui combinazione prende una tinta violetta bellissima con la calce in eccesso; questo colore è cambiato in rosso dagli acidi, come in generale i colori vegetali azzurri. Un' aggiunta di calce gli restituisce il suo colore azzurro. Un' abbondante quantità di acido, non che il cloro libero distrugge l' acido, e lo trasforma in sostanza bruna. L' operazione riesce meglio se si adoperano due parti di cianole, 1 parte di cloruro di calce, e 20 parti d' acqua. Un' altra reazione distintiva consiste nella sua proprietà di colorare in giallo il legno di pino anche sino ad un giallo fosco. 1/500000 di granello di cianole in una goccia d' acqua produce già un coloramento assai percettibile. Questo colore non è dovuto alla fibrina, ma proviene da una sostanza particolare contenuta nel legno, che può estrarsi con l' alcoole. Trovasi anche nel midollo di sambuco che n' è del pari colorato. Si rinviene egualmente in molte altre specie di legni. La tinta gialla non è distrutta dal cloro. Una soluzione eterea di cianole non colora il legno in giallo, a meno che non vi si aggiunge dell'acido idroclorico. Ma le soluzioni dei sali di cianole hanno un' azione tanto più distinta quanto gli acidi combinati a questa base sono più forti. Il calore rende più vivo il colore. Il cloruro di calce non è ingiallito da questi sali, quando la base non vi si trova in grande eccesso. Quando si aggiunge ad una soluzione di cloruro di calce, disseccata in piatto di porcellana, una goccia del sale di cianole, formasi una macchia gialla; le soluzioni di cianole producono, al contrario, una macchia azzurra sparsa di punti rosati.

Sali di cianole. Si ottengono più facilmente, saturando gli acidi con questa base aggiunta in eccesso, ed abbandonando la soluzione alla evaporazione spontanea. Reagiscono come gli acidi. Il *solfato di cianole* si ottiene in massa bianca salina inalterabile all' aria. Fino + 100° non si scompone, ma elevando maggiormente la temperatura, si carbonizza svolgendo acqua, acido solforoso, e solfito di ammoniaca. Il *nitrato di cianole* cristallizza in aghi senza colore che si conservano anche all' aria umida, a mite calore deflagra lasciando una massa carbonosa. È facilmente solubile nell' acqua, nell' alcoole, e nell' etere. La soluzione alcoolica evaporata lascia un sale bruno, che sciolto nuovamente nell' acqua perde questo colore. Il nitrato di cianole solo regge ad una temperatura di + 100°; ma in contatto di

un sale di deutossido di rame, si scompone, e la massa addiviene di un verde carico. L' *idroclorato di cianole* cristallizza facilmente e può purificarsi con la sublimazione, lasciando un debole residuo carbonoso. È solubilissimo nell' alcoole e nell' etere; riscaldato a mite calore con un nitrato, od un sale di deutossido di rame, si scompone. Contiene 20, 63 di acido idroclorico, e 79, 37 di cianole. L'ossalato di cianole cristallizza nell' acqua in larghe lamine; la soluzione alcoolica presenta piccoli aghi aggruppati a stella. Regge a + 100° senza scomporsi; ad una maggiore temperatura produce acqua e cianole, e si sublima dell' ossalato di cianole acido, leggermente colorato in giallo. Si scioglie con minore facilità del sale precedente nell' acqua, nell' alcool e nell' etere. Un granello di ossalato di cianole sciolto nell' acqua basta a colorare in giallo una superficie di 20 piedi quadrati di legno di pino. L' acetato di cianole non cristallizza; ma può facilmente distillarsi coll' acqua. Il cianole non si combina coll' acido carbonico, e i suoi sali si scompongono coi carbonati alcalini svolgendo acido carbonico e cianole.

Leucole. La sua preparazione si è di sopra indicata; il suo nome deriva da λευκος bianco, per non produrre alcuna reazione colorata. Non si è studiato così profondamente come il cianole. Esso è un liquido oleaceo, di odor penetrante, che si dilegua saturando il corpo con acidi. Coll' acido ossalico sopratutto produce un bel sale cristallizzato.

Pirrole. È anche un corpo basico oleaco difficile ad isolare; ed appena si ottiene puro dall' olio di carbone fossile, sebbene possa sperimentarsi la sua presenza per mezzo dei reagenti. Runge l' ottenne, quantunque in piccolissima quantità, nel seguente modo. Si filtra lo spirito di ossa per separarne l' olio, si mette in un fiasco e si scompone coll' acido solforico. Si fa assorbire l' acido carbonico che si sviluppa dalla potassa caustica, o dal latte di calce. Il pirrole si svapora con l' acido carbonico, e si scioglie nel liquido, dal quale si estrae, per mezzo della distillazione, sciolto nell' acqua e di odore di navone. Il prodotto distillato si satura con l' acido idroclorico, e si distilla nuovamente. Si ottiene in tal guisa un liquido senza colore che è idroclorato di pirrole. Unito alla potassa caustica si giunge ad isolare il pirrole con la distillazione.

La descrizione incompiuta di questo corpo data da Runge ci fa sapere che il pirrole, quando è puro, è gassoso, e tramanda odore di navone. Esso manifesta una reazione particolare e distintiva che consiste in ciò che un bruciolo di legno di pino umettato di acido idroclorico e sospeso in fiasco contenente del pirrole, prende una tinta di color porpora carico non alterabile dal cloro. La carta ed il pannolino non ne sono colorati, nelle stesse circostanze, talchè un simigliante fenomeno non vuolsi attribuire alla fibra, ma alla sostanza stessa contenuta nel legno che procura il color giallo col cianole. Se ne scopre la presenza nell' olio di carbon fossile agitandolo con poco acido idroclorico, ed inzuppando un bruciolo di legno di pino, che colorasi subito di un rosso vivo. L' acido nitrico produce lo stesso colore sul pirrole.

Acido carbolico. Si ottiene quest' acido agitando frequentemente insieme 12 parti di olio di carbone fossile, 2 parti di calce, e 50

parti di acqua nel modo indicato per la preparazione del cianole. La calce si appropria l' acido carbolico, che si giunge a separare coll' acido idroclorico. Depositasi nel liquido in forma di olio brunic-cio; si lava con acqua e si sottopone a novella distillazione. Quando circa un terzo di olio si è ottenuto si desiste dalla distillazione. Il prodotto è l' acido carbolico quasi puro, ed il residuo nella storta contiene altri olî. Si mescola al prodotto una quantità d' acqua sufficiente per disciogliere l' olio, e si precipita questa soluzione con l' acetato di piombo basico. Il precipitato ottenuto è grumoso, dell' apparenza del cloruro di argento; che è carbonato di piombo basico. Lavato con acqua si distilla con tant' acido solforico, allungato con acqua, quanto ne richiede l' ossido di piombo. Prima si ottiene una mescolanza latticinosa di acido carbolico ed acqua, in prosieguo di acido carbolico in goccie untuose che si raccoglie separatamente.

Neppure è necessario di precipitare con l' acetato di piombo basico, poichè l' unico scopo è di separare l' acido carbolico dal creosoto, e secondo Runge quest' ultimo non si rinviene affatto nell' olio di carbone fossile. Si distilla di bel nuovo con acqua il primo terzo indicato, e si rettifica in seguito aggiungendovi 5 per 100 d' idrato di potassa. Dapprima passa una mescolanza latticinosa d' acido carbolico ed acqua, ed in fine dell' acido carbolico puro, che si raccoglie separatamente. L' acido carbolico in tal caso forma un olio dotato di un potere rifrangente considerabile. Sovente si ottiene per effetto di circostanze sconosciute in aghi trasparenti, della lunghezza di 2 pollici, infusibili a + 15. Ma quest' acido solido si liquefà di bel nuovo nei vasi chiusi senza conoscersene la cagione. Ha odore penetrante, allorchè l' acido è allungato rassomiglia a quello del castoro. Il sapore è molto stitico e pungente, produce sulla cute una sensazione di bruciore, e la parte bagnata si bianchisce e si gonfia. A capo di pochi giorni l' epidermide si stacca. I vapori di quest' acido non offendono nè la respirazione nè la vista. L' acido carbolico è di una densità di 1,062 a + 20; il suo punto di ebollizione è a + 197,5; è infiammabile e brucia con fiamma gialla e molto fuligginosa. Fa sulla carta macchie di grasso, che spariscono a poco a poco; non arrossisce il tornasole. Mostra una reazione acida, contiene dell' acido acetico. È solubile in acqua, di cui 100 parti ne disciolgono solo 3,26 a + 20. Per mezzo del cloruro di sodio può precipitarsi una parte dell' acido disciolto. Si mescola in qualunque proporzione con l' alcool e con l' etere. Scioglie il solfo colorandosi in giallo. Il liquido saturato a caldo raffreddandosi si rapprende in massa cristallina pressochè bianca. Il cloro lo arrossa e lo altera, svolgendo dell' acido idroclorico. Distillato ritorna senza colore, ma allora presenta un novello liquido. Il iodo si scioglie nell'acido carbolico colorandolo di un rosso bruno. L' acido solforico si scioglie senza arrossirlo o annerirlo, e l' acqua non lo precipita da tale soluzione; allorchè si fa bollire, diventa di color rosa-pallido. L' acido nitrico di 1,27 lo colora in bruno carico, ed agitando la mescolanza si forma una resina nera che si separa da un liquido rosso. Con l' azione del potassio si trasforma in carbolato di potassa, con isvolgimento d' idrogeno. Pare adunque che contenga dell' acqua chimicamente combinata, la reazione può essere accompagnata

da esplosione agitandosi il liquido. La proprietà notabile che presenta quest' acido è che, immergendo un bruciolo di legno di pino nella soluzione acquosa e poi nell' acido idroclorico, il legno si colora in azzurro col disseccamento, ed il colore non è distrutto dal cloro.

I *carbolati* a base alcalina sono combinazioni cristallizzate, senza colore e solubilissime, senza produrre alcuna reazione alcalina. Tutt' i carbolati producono sul legno di pino, tuffato nell' acido idroclorico o nitrico, questo colore azzurro, che, a capo di una mezz' ora o di un' ora, acquista la sua maggiore lucidezza Una soluzione troppo concentrata di questi sali dà un colore men bello e misto al bruno, adoperandosi l' acido nitrico. L' acido carbonico non è scacciato dall'acido carbolico. *Il carbolato di potassa* si ottiene mescolando l' acido con la potassa caustica o facendo ossidare il potassio nell' acido col raffreddamento cristallizza in sottili aghi bianchi; è solubile nell' alcool e nell' acqua. Con la distillazione secca, una gran porzione dell' acido si separa non iscomposto. Il *carbolato di ammoniaca* si ottiene saturando l' acido con un gas ammoniacale; ed è un sale volatile e privo affatto di colore. Il *carbolato di calce* si prepara agitando l' acido col latte di calce, l' acido forma con questa base, un sale neutro ed un sale basico, solubile in acqua. Il sale basico contiene 100 parti di acido combinati a 48,35 di calce. L' acido carbonico scompone la soluzione di questi sali senza separarne tutta la calce. Facendosi bollire in vaso aperto la soluzione acquosa del sale basico, si svolge dell' acido carbolico mentre si precipitano del carbonato e del carbolato surbasico di calce che aderiscono fortemente al vaso. In tal caso la soluzione deve contenere il sale nentro. Evaporando quest' ultimo in vasi aperti si scompone. La soluzione concentrata del sale basico è precipitata da una sufficiente aggiunta di alcool a 90 per 100. Il precipitato è un sale surbasico, e rimane nella soluzione un sale acido. L' *ossido di piombo* forma, con l' acido carbolico, sali acido, neutro e basico. Il sale neutro si ottiene, versando a goccia a goccia dell' acetato basico di piombo in una soluzione alcoolica di acido carbolico; in modo da aggiungere il sale di piombo fino a che il precipitato formatosi si ridisciolga, vale a dire fino a che l' acido carbolico si trovi saturato. Si abbandona in seguito la soluzione alla evaporazione spontanea, ottenendosi in tal guisa un' acqua-madre di acetato neutro di piombo ed un olio facile a separare, che è carbolato neutro di piombo. L' alcoole lo scioglie e con l' evaporazione si depone; l' acqua al contrario, appropriandosi l' acido carbolico pressochè puro di piombo lo scompone e separa un sale basico bianco. Il sale acido si ottiene sciogliendo il sale basico in eccesso di acido carbolico. È inalterabile all' aria; ma si dissecca in una vernice lucida, perfettamente solubile nell' alcoole e che è scomposta dall' acqua, lasciando il sale basico. Per preparare il sale basico si precipita una soluzione di acido carbolico per mezzo dell' acetato basico di piombo; si presenta sotto forma di un precipitato bianco, grumoso che dopo lavato si dissecca in polvere bianca. A + 138 si tinge leggermente in giallo e + 200 si fonde in massa grigia-nera e splendente; ad una temperatura ancor più alta, distilla poca quantità di acido carbolico scomposto e rimane un residuo nero. Il sale fuso a + 200 contiene 65,08 di ossido di piombo e 34,92 di acido carbolico.

L'acido carbolico si comporta in modo particolare con molte sostanze organiche. A + 100 scioglie un poco d'indaco, che, a capo di qualche giorno, addiviene bianco nella soluzione medesima, per l'influenza dell'aria e della luce. L'alcoole non precipita il principio colorante della soluzione, salvo quando non vi si aggiunga in grande quantità. L'etere fa perdere il colore alla soluzione dopo poche ore. La gommaelastica non vi si gonfia e non se ne discioglie nemmeno con l'ebollimento. L'ambra vi si scioglie in piccolissima quantità mentre che la colofonia ed il copale vi si sciolgono compiutamente e con facilità. L'alcool che contiene dell'acido carbolico, discioglie anche il copale; ma la soluzione deposita col disseccamento una massa molle che può adoperarsi come vernice. L'acido carbolico sciolto in acqua è nocivo ai vegetabili e agli animali. Dopo pochi minuti una sanguisuga vi addiviene bianca e muore. Una soluzione concentrata di colla è precipitata da una soluzione concentrata di acido carbolico; il precipitato si ridiscioglie da prima, poi la colla si separa in fiocchi bianchi. La colla secca non gonfiasi, ma si trasforma in massa bianca e vischiosa, la quale si lascia mischiar con l'acqua in una poltiglia senza pertanto sciogliersi nè nell'acqua calda nè nella fredda. È fusibile, ed allorchè è fusa sente l'odore dell'acido carbolico, ma non fa gelatina e si lascia stirare in fili; in fine si dissecca in massa dura, composta di colla e di acido carbolico. L'albumina si coagula con l'acido carbolico, anche con una soluzione che ne contenga appena 1/100. Il coagulo è solubile in eccesso di albumina; il latte non si coagula ma se ne staccano alquanti fiocchi. Una pelle gonfia non si concia punto con una soluzione acquosa di acido carbolico, ma ne previene la putrefazione. Le sostanze animali putride perdono all'istante il loro odore infetto mercè l'azione di quest'acido. Le parti carnose si contraggono ed induriscono; in tutti questi casi l'acido carbolico combinasi con queste sostanze animali, se ne può riconoscere la presenza, coll'acido nitrico, che tosto produce il color rosso distintivo.

Acido rosolico e acido brunolico. Il residuo della preparazione dell'acido carbolico, rimasto nella storta dopo eseguita a metà la distillazione, è nero e tenace, contiene due acidi, da Runge chiamati *rosolico e brunolico.* Si spossa con acqua il residuo finchè si avverte ancora l'odore dell'acido carbolico, poi si scioglie in poco spirito di vino e la soluzione si meschia al latte di calce. Si ottiene in tal guisa una soluzione, color rosa bellissimo di rosolato di calce, ed un precipitato bruno di brunolato di calce; per mezzo dell'acido acetico si giunge a separare l'acido rosolico dalla soluzione rossa e si combina nuovamente al latte di calce. In tal maniera si separa ancora un poco di brunolato di calce; e questa operazione vuolsi ripetere più volte finchè non si separa più brunolato di calce. Si precipita allora con l'acido acetico, si lava e si scioglie nell'alcoole. Per mezzo della evaporazione si ottiene l'acido rosolico in massa solida, vitrea e dura d'un colore arancio, si comporta come un vero pigmento, e produce coi mordenti convenienti colori e lacche, che risguardo alla vivacità, possono rivaleggiare con la zaffira, la cocciniglia, la robbia.

Il brunolato di calce è scomposto dall'acido idroclorico; per separare l'acido rosolico dal brunolico, bisogna combinare quest'ulti-

mo a più riprese con la calce che ritiene l'acido rosolico e separarla coll' acido idroclorico, finchè la calce non più si colori. L' acido brunolico si scioglie nella soda caustica; si precipita con l' acido idroclorico e si scioglie nuovamente nell' alcoole. Evaporato l' alcoole, si ottiene in massa splendente, vitrea, somigliante all' asfalto e friabilissima. Le combinazioni con le basi salificabili sono brune e per la più parte insolubili.

Reichenbach ha cercato dimostrare che molti di tali corpi non erano dissimili da quelli già scoverti da lui nei prodotti della distillazione del legno. Così l' acido carbolico, per esempio, non sarebbe diverso dal creosoto. Runge si è difeso contro tali imputazioni. Non è possibile che acquisti una convinzion positiva a tal riguardo chi non è in grado di paragonare direttamente i due prodotti della distillazione. Nondimeno, ove tali dati non menino in errore, è chiaro che i prodotti di Rnnge e quei di Reichenbach non potrebbero essere identici.

Naftalina. Oltre la resina e l' olio pirogenato, il catrame di carbone fossile contiene un corpo scoverto da Garden, descritto e chiamato naftalina da Kidd. Per ottenerlo, si distilla senz' acqua il catrame a dolce calore, che si ha cura di aumentare a poco a poco; da prima passa dell' olio pirogenato solo, poi l' olio pirogenato contenente in soluzione della naftalina; e finalmente si sublima della naftalina cristallizzata; se si continua allora ad elevare, la temperatura distillano in ultimo i prodotti della distruzione della piretina.

Kidd ha ottenuto un tal prodotto provando di adoperare il catrame all' illuminazione a gas. Egli fece cadere a goccia a goccia il catrame in un cilindro di ferro fuso riscaldato al rosso, e raccolse i prodotti della scomposizione in ordigno atto a condensare i gas non permanenti, ed a condurre più lungi i corpi gassosi. Durante questa operazione, il catrame di carbone fossile lasciò depositare una grande quantità di carbone che non tardò a riempire interamente il cilindro di ferro fuso, e si condensò, nel recipiente freddo, un'acqua ammoniacale che conteneva al tempo stesso un poco di solfido e di cloruro ammonici. Alla superficie di questo liquido si vidde galleggiare una specie di catrame presocchè nero ed abbastanza fluido che differiva dal catrame adoperato, in quanto che conteneva, rispetto alla piretina, una maggior quantità di pirelaina, e di naftalina, prodotti volatili i quali non erano stati o affatto o poco scomposti nel loro passaggio a traverso il cilindro riscaldato al rosso; laddove la maggior parte della piretina del catrame sottoposto all' azione del calore erasi scomposta. Allorchè si distillò in seguito questo catrame in una storta di vetro, che fu mantenuta per 48 ore ad una temperatura di 60 a 70, passò un olio giallo ed un' acqua ammoniacale; prodotti di cui ciascuno si elevò a circa 1/4 del volume della massa sottoposta alla distillazione. Per 20 altre ore, si continuò a mantenere la temperatura allo stesso grado, durante la quale operazione si sublimò una quantità di naftalina uguale a circa 1/4 del peso della massa. L' olio ottenuto, il cui peso specifico era di 0,9204, entrò in ebollizione a 98, e lasciò, dopo l' evaporazione, circa 1/6 del suo peso di naftalina.

Per isbarazzare la naftalina dall' olio aderente, basta scioglierla

nell' alcoole caldo, e lasciar freddare la soluzione, ovvero abbandonarla alla evaporazione spontanea, nel qual caso cristallizza. Si può anche purificarla per mezzo della sublimazione, nel qual caso la pirelaina si evaporizza per la prima.

Reichenbach ha fatto vedere che la naftalina non si produce realmente se non quando si espongono i prodotti della distillazione secca ad una temperatura elevata, per esempio facendoli passare a traverso di una canna fortemente riscaldata. Per tal ragione avviene che non trovasi punto naftalina nel catrame di legno, laddove, secondo Akerman, in gran quantità se ne rinviene nell' olio pirogenato che si raccoglie negli apparati d' illuminazione; quando si prepara il gas per mezzo dell' olio di catrame, o di catrame fluido. Akerman è pervenuto ad estrarre una grande quantità di naftalina da quest' olio pirogenato. Secondo Dumas, si fonde a 79 ed entra in ebollizione a 212. Egli trovò il peso specifico del vapore = 4,528. Distillasi facilmente con i vapori dell' acqua, ciocchè offre un semplicissimo mezzo per privarla di materie estranee non volatili che possa contenere.

La naftalina ha le seguenti proprietà. È senza colore, ed a qualche distanza ha un odor piacevole che somiglia a quello di lilla (syringa vulgaris), ma che presso a poco è quello del fumo raffreddato; il suo sapore è bruciante ed aromatico. Con la lenta evaporazione cristallizza dalla sua dissoluzione nell' alcool in tavole rotonde e sottili, prende la stessa forma cristallina quando si sublima lentissimamente in matraccio di vetro, del quale se ne riscalda il fondo per qualche tempo, od allorchè si fa bollire con acqua in matraccio a lungo collo. Quando cristallizza da una soluzione in 10 parti di alcoole le pagliuzze cristalline riflettono i colori dell' iride, come quelle del clorato di potassa. Allo stato polveroso è dolce al tatto; va al fondo dell' acqua, e si vaporizza lentamente nell' aria, a cui comunica il suo odore; riscaldata facilmente si fonde, ed a 82 comincia a rapprendersi, nel qual caso prende la forma cristallina; a 210 entra in ebollizione e si sublima. Altri sperimenti sembrano dimostrare che quando si sottomette il catrame del carbone fossile ad una debole ossidazione, formavisi maggior quantità di naftalina. Riguardo alla sua produzione Brocke ha osservato ottenersi abbondantemente mescolando il catrame del carbone fossile con acqua, ipoclorito calcico, ed acido solforico e distillando. Brooke fece questa osservazione in modo affatto accidentale sulla mescolanza che trovavasi in un vaso aperto; la naftalina prodotta si sviluppò in tanta abbondanza coll' acqua che non solo gli orli della caldaia, ma in generale tutti gli oggetti del lavoratorio ne furono coverti come per uno strato di neve. Laurent ha indicato un metodo di preparazione che conferma questa osservazione di Brooke. Distillasi il catrame del carbone fossile fino a che la metà sia passata, e si fa attraversare l' olio così ottenuto da una corrente di gas cloro continuata per 4 giorni. Sviluppasi del gas acido idroclorico, la cui maggior parte può essere condensata in un recipiente, ove si raccoglie un liquore acido d' un rosso di vino. In fine dell' operazione l' olio è nero come il catrame. Lavasi con acqua, che separa l' acido idroclorico ed un'altra sostanza; l' ammoniaca precipita quest' ultima in fiocchi bianchi che dopo pochi istanti si raggruppano in globuli verdi,

di odore forte e persistente; questa sostanza non è stata maggiormente esaminata. Si distilla l'olio nero sino a quando la massa, posta nella storta comincia a ridursi in un carbone poroso. L'olio distillato raffreddasi sino a 10 gradi per mezzo di una mescolanza frigorifera; con questo mezzo depositasi gran quantità di naftalina, che separasi con la filtrazione, che si spreme, e si purifica sciogliendola nell' alcool bollente, e facendola cristallizzare. La quantità è così abbondante che Laurent crede poterla preparare ad un bassissimo prezzo. Secondo costui il catrame del carbone fossile stantìo somministra maggior quantità di naftalina del recente. Parimente Connel ha trovato dei grandi cristalli di naftalina, negli stabilimenti di gas abbandonati, probabilmente formati dal tempo. All' aria libera difficilmente infiammasi, e brucia con fiamma lucente fuligginosa, abbandonando una gran quantità di fuliggine che si deposita in fiocchi sugli oggetti circostanti. Non reagisce nè come gli acidi, nè come gli alcali, è insolubile nell' acqua fredda; l' acqua bollente ne scioglie abbastanza per divenire latticinosa col raffreddarsi, e per dare un liquido che dopo esser stato filtrato ha un debole odore e sapore di naftalina. È solubilissima nell' alcool, e nell' etere. Una parte di naftalina si scioglie in quattro parti di alcoole caldo che per lo raffreddamento, si rapprende in mucchio di cristalli. Sciogliesi parimenti benissimo negli olii volatili, e negli olii grassi. Chamberlain ha notato che disciogliendosi la naftalina nell' olio di terebintina caldo, ed osservandosi la soluzione saturata nel mentre raffreddasi, vedonsi formare degli aghi cristallini che, allorquando si ravvicinano, durante il movimento del liquore che accompagna tutte le cristallizzazioni, sembrano dapprima respingersi fortemente, ma la repulsione decresce a poco a poco, finisce col riunirsi in una stella a sei raggi, i cui interstizî si compiono in modo da dare origine ad un piano esagono; finalmente questi cristalli si trasformano in lunghi prismi terminati da piramidi.

La naftalina si combina con gli acidi, e si vedrà or ora quale azione vi esercita l' acido solforico. L' acido nitrico la discioglie e la scompone con l' aiuto del calorico, col raffreddamento la soluzione depone dei cristalli gialli; aggruppati a stelle. Questi cristalli sono molto fusibili, e si rapprendono col raffreddamento in massa cristallina. Riscaldati all' aria libera, si accendono, bruciano con fiamma lucente che dà molto fumo, e lasciano molto carbone. L' acido idroclorico bollente discioglie pochissima naftalina divenendo di un colore rosso leggermente di porpora. L' acido ossalico, e l' acido acetico la sciolgono facilmente colorandosi in rosso; la dissoluzione nell' acido acetico saturata a caldo, si rapprende in massa cristallina col raffreddarsi.

Molti chimici hanno analizzato la naftalina. La composizione di questo corpo ci viene esposta in due modi differenti. Faraday, Laurent, e Mitscherlich hanno trovati risultamenti concordanti che sono:

	Analisi.			Atomi.	Calcolo.
	F.	L.	M.		
Carbonio	93,75	93,9	93,88	5	93,87
Idrogeno	6,25	6,0	6,12	4	6,13

Per conseguenza l'atomo $= C^6 H^4$. Gli sperimenti fatti da Oppermann, Blanchet e Sell sotto la direzione di Liebig danno la formola $C^6 H^4$; ma Dumas ha dimostrato l'esattezza della prima formola per mezzo del peso specifico del vapore; infatto si hanno:

5 vol. di vapore di carbonio	= 4,2140
4 vol. gas idrogeno	= 0,2752
Condensati in un vol. vapore di naftalina	= 4,4892

Secondo la formola $C^6 H^4$, il vapore peserebbe al contrario 5,332 o metà altrettanto, se i 9 volumi fossero condensati in 2 volumi. L'atomo della naftalina pesa 407, 149. Ma sonovi alcune combinazioni nelle quali entra per 2 atomi, di tal che il suo equivalente generale è $C^{10} H^8 = {}^{10}_{8} N = 814,198$.

Secondo Kidd, si può anchè ottenere questo corpo, distillando il catrame proveniente dalla distillazione secca delle materie animali. La naftalina facilmente si confonde con la paraffina, non ostante la naftalina ha un odore che manca affatto nella paraffina; la naftalina fusa addiviene cristallina nel rappigliarsi, la paraffina rimane trasparente, se è però purificata dall' eupione, e da ultimo queste due sostanze si comportano differentemeute con l' acido solforico.

Naftalina ed acido solforico. Faraday ha scoverto che la naftalina si unisce all' acido solforico concentrato, formando in tal guisa un acido particolare, in cui ha trovato 2 atomi doppî di naftalina, 2 atomi di acido solforico ed 1 atomo di acqua $= C^{20}H^{16} SO^3 + H^2O SO^3$ Questo acido che forma con le basi taluni sali in cui la base prende il posto dell'acqua, è stato chiamato da lui acido naftalisolforico. Oltre di questo acido però, ha osservato formarsene un altro, in minor quantità, il quale ha per proprietà distintiva di produrre con la barite un sale cristallizzabile e poco solubile, differente dal sale baritico dell' altro acido perchè, sottoposto all' azione del calorico, non brucia con fiamma, ma si consuma come il carbone. Tuttavia ha trovato che questo sale baritico è composto allo stesso modo del sale dell' altro acido. Io ho esaminato dopo l' azione degli acidi sulla naftalina, e le mie ricerche a tal riguardo modificano fino ad un certo punto i risultamenti di Faraday. In quello che seguirà io toglierò a fondamento le mie proprie esperienze, quantunque un tal soggetto abbisogni di consecutive ricerche, che non per anco sono state fatte.

Naftalina ed acido solforico acquoso. Dopo aver fatto bollire dell' acido solforico in un vaso di platino fino a che tutta l' acqua eccedente sia eliminata, si versa in un fiasco smerigliato che si mantiene a circa 90° per mezzo di un bagno di acqua. In questo acido si scioglie la naftalina, purificata distillandola con l' acqua, e sbarazzata in seguito dall' acqua aderente mediante la fusione. Si gettano successivamente dei pezzettini di naftalina nell' acido a misura che si effettua la soluzione, e si continua ad aggiungerne fino a che si trova, che dopo una mezz' ora di digestione, una piccola porzione dell' acido saggiato separatamente, depositi della naftalina all' aggiungervi dell' acqua. La naftalina non si scioglie senz' alterazione; l' acido si colora

in rosso, e con la saturazione compiuta, in un rosso bruno carico traente al giallo. Non si svolge alcun gas, nè si osserva odore di acido solforoso. Dopo raffreddato, il liquido rimane perfettamente chiaro, ha consistenza densa e somiglia ad una soluzione filtrata di sagù rosso nell' acqua calda. La naftalina aggiunta in eccesso si scioglie, ma raffreddandosi si separa nuovamente in cristalli. Si diluisce l' acido in acqua; con tal mezzo s' intorbida depositando delle sottili squame grigiastre risultanti dalla naftalina in eccesso. L' aggiunta dell' acqua non isvolge che poco o niun calore. Riscaldasi la mescolanza fino ad un punto vicino all' ebollizione, in modo la naftalina separata entri in fusione. Essa si separa in forma di olio bruno-giallo, che si rappiglia col raffreddamento in massa cristallina che può togliersi senza difficoltà. Quando il liquido si raffredda cristallizza una piccola porzione di materia ridisciolta che si toglie con la filtrazione. Lavandosi la porzione non isciolta, il liquido che passa s' intorbida nuovamente, arrivando nell' acido. Questi cristalli sembrano essere una combinazione di naftalina e di acido un poco solubile nell' acqua pura, imperciocchè l' ammoniaca separa la naftalina e dà un sale di ammoniaca che, per verità, non è stato esattamente esaminato, ma che rassomiglia affatto a quello che l' acido filtrato dà con la medesima base. Il liquido acido, filtrato e chiaro, è di un bruno giallo carico traente tanto maggiormente al giallo, quanto più acqua vi si aggiunge.

Naftalina ed acido solforico anidro. Allorchè si pongono sotto una campana, situata sopra un disco di vetro smerigliato, due vasi uno de' quali contenga delle squame secche di naftalina e l' altro dell' acido solforico anidro, la naftalina, colpita dal vapore dell' acido, si tinge in bellissimo color porpora ed assorbe l' acido. Siccome si produce una combinazione solida che involge le squame, un tal mezzo non permette di ottenere una combinazione compiuta, anche dopo molti giorni. Si sviluppa pure del gas acido solforoso, quantunque in piccola quantità. Vale meglio fare assorbire i vapori dell' acido solforico anidro dalla naftalina fusa; si può anche far cadere a goccia a goccia l' acido che distilla nella naftalina fusa. In tal caso la combinazione acida si scioglie nel liquido. Facendosi cadere a goccia a goccia l' acido che distilla nella naftalina solida, formasi da prima una combinazione nei luoghi in cui cadono le goccie e la combinazione è da poi scomposta ed annerita dalle goccie in eccesso che seguono. Non devesi fare arrivar l' acido in tale grande abbondanza da impedire che la massa resti liquida; imperciocchè l' acido che non attacca la naftalina libera dà prodotti di una scomposizione più avanzata; la massa è di un bruno rosso e si solidifica col raffreddamento. Trattandola con l' acqua bollente, la naftalina fusa che si eleva alla superficie è gialla o bruno-gialla, e dopo la solidificazione si toglie. Questa naftalina è meschiata di sostanze novellamente prodotte, di cui appresso terremo discorso. La soluzione acida che deposita le medesime squame cristalline col raffreddamento, è della stessa natura di quella ottenuta con l' acido solforico acquoso, ma, comparativamente con questa, appena contiene una picciolissima quantità di acido solforico acquoso, mentre nella prima una porzione di acido solforico

si è combinata con l' acqua che ha separato la naftalina da un' altra porzione.

Si precipita tutto l' acido solforico dal liquore acido con aggiungere successivamente piccole quantità di carbonato baritico, e si separa il liquore dal solfato baritico per mezzo della filtrazione. Il liquore prodotto con l' aiuto dell' acido solforico anidro dà semplicemente una piccola quantità di solfato baritico, che è di color rosa finchè è umido ed addiviene rossigno col disseccamento. Allorchè si è fatto uso dell' acido solforico acquoso, il precipitato è appena rossiccio, allo stato umido, e senza colore allo stato secco. Se il liquido filtrato non è senza colore, il che assai spesso interviene con quello preparato col mezzo dell' acido solforico anidro, vi si fa sciogliere una maggior quantità di carbonato baritico che vien precipitato nuovamento dall' acido solforico; formandosi in tal caso una novella quantità di solfato baritico colorato che si aggiunge al precipitato in primo luogo ottenuto. Noi torneremo sopra tale composto.

Il liquore acido contiene più di un acido. Per separarli, si satura il liquore con carbonato baritico ancora umido che si aggiunge a poco a poco. Il liquore non deve essere stato troppo allungato con l' acqua di lavanda. Si vede in fine formarsi un sale in isquame, mercè cui il liquore acquista a poco a poco la consistenza di una poltiglia. Si filtra il liquore, poichè questo sale contiene solo l' acido più forte, che si satura il primo, e di cui il sale baritico è molto meno solubile in un liquore acido che nell' acqua pura. Si separa inoltre della naftalina, il cui acido ne avea tenuto una piccola quantità in soluzione. Si sbarazza il sale dal liquore acido con la pressione e si lava con poca quantità di acqua fredda, poi si scioglie nella più piccol quantità possibile di acqua bollente e si filtra la soluzione bollente. Una gran parte del sale cristallizza col raffreddarsi. L' acqua-madre separata dal sale cristallizzato in isquame può mischiarsi all'acqua-madre acida, e la mescolanza, saturata un' altra volta col carbonato baritico, può somministrare una maggior quantità del sale.

Il liquore acido che in tal caso rimane si satura col carbonato baritico, si evapora a bagno maria fino a pellicola salina, poi si versa ancor caldo in due a tre volte il suo volume di alcoole e si agita con questo liquido. Dopo pochi istanti, si produce un intorbidamento ed a capo di 24 ore, si deposita un sale bianco e granelloso, che si priva dal liquore lavandolo con l' alcoole sopra un filtro. Questo sale è un sale baritico dell' altro acido. Non è compiutamente insolubile nell' alcoole, ed il liquore spiritoso ne ritiene una piccola quantità. Per separar questa, si scompone una porzione del primo sale per mezzo dell' acido solforico, si satura l' acido col carbonato piombico, e la soluzione si versa a goccia a goccia nel liquore spiritoso. Dopo 24 ore si è formato un novello precipitato, ch' è il sale piombico del secondo acido; si estrae questo sale che è quasi interamente insolubile nell' alcool e si lava con piccola quantità di questo liquido. Si separa l' alcoole con la distillazione, si precipita l' ossido piombico in eccesso col solfido idrico e si evapora il liquore a bagnomaria. Col raffreddamento la parte sciolta si deposita. A poco a poco perde la forma squamosa e addiviene papillare, l' acqua-madre che

rimane in fine si colora e lascia una massa gommosa ed opaca, che la luce a poco a poco colora in giallo ed in bruno. Le ultime cristallizzazioni saline contengono una certa quantità di questa massa in mescolanza. Non essendo stata questa massa ancora esaminata, descriverò soltanto in questo luogo gli acidi dei due sali, di cui ho indicato la estrazione.

Acido iposolfonaftalico, $C^{20}H^{16} + S^2O^5$. Nel fondo è lo stesso acido descritto da Faraday col nome di acido solfonaftalico. Trovasi nel sale cristallizzato in isquame, e si ottiene scomponendo il sale sciolto nell' acqua e convenientemente purificato con quantità di acido solforico assolutamente necessaria. Siccome però è quasi impossibile di eseguire una tale scomposizione con una esattezza assoluta, val meglio aggiungere un leggiero eccesso di acido anzichè adoperarne troppo poco, nel qual caso il liquore riterrebbe della barite. Per eliminare l' eccesso di acido che si è aggiunto, si scioglie una piccola quantità di carbonato piombico nel liquore; e si priva in seguito il liquore dall' ossido piombico sovrabbondante col solfido idrico. Dopo ciò si evapora la soluzione nel vòto sull' acido solforico, evitando per quanto è possibile la luce che potrebbe facilmente colorarla.

L' acido iposolfonaftalico in tal modo ottenuto è massa senza colore, cristallina, dura e fragile, senza odore, di sapore acido amaro che rimane un senso metallico. Entra in fusione al di sotto di 100° e col raffreddamento si rappiglia in massa cristallina. Riscaldato più fortemente in vaso distillatorio, si colora in rosso, dando acqua e poco acido solforico, senza sviluppo però di acido solforoso e senza carbonizzarsi. *Faraday* lo considera in tale stato, come acido iposolfonaftalico anidro. Elevandosi la temperatura oltre il punto necessario per iscacciare l' acqua, l' acido comincia a colorarsi in bruno dando un poco di naftalina non iscomposta, poi passa al nero con isviluppo di un poco di acido solforoso e di naftalina e si carbonizza; il residuo però ch' è stato riscaldato fino al rosso nascente contiene ancora dell' acido iposolfonaftalico, che può estrarsene coll' acqua. Secondo Regnault, l' acido che si è cristallizzato nel vòto contiene 3 atomi di acqua, e se cercasi di concentrarlo col calorico, si colora e si scompone. Non si e potuto ottenere allo stato anidro. Le mie sperienze concordano con tale risultamento.

Riscaldato a contatto dell' aria, l' acido cristallizzato si accende e brucia con fiamma fuligginosa. È molto deliquescente, e si scioglie in qualsivoglia proporzione nell' acqua che non ne rimane colorata. Evaporandosi la soluzione col calorico, tosto addiviene vischiosa e bruna, e finalmente si solidifica. Se l' evaporazione del liquore si spinge soltanto fino a consistenza sciropposa, il liquore addiviene di un giallo cedrino, e produce in seguito sali dello stesso colore, ma la cui forma cristallina e le altre proprietà sembrano indicare che non contengono novello acido, ma solo una materia colorante gialla che ostinatamente gli aderisce, e non gli si può toglier nè col carbone nè coll' alcoole. Allorchè si scioglie il sale baritico giallo nell' acqua, e dopo di aver versato qualche goccia di acido solforico nel liquore, questo si tratta a bagno-maria con l' ossido piombico, la maggior parte della materia colorante si precipita combinandosi all' ossido piombico, ed all' iposolfonaftalato piombico.. Col raffreddamento si deposita una mag-

gior quantità di questa combinazione, dopo di che il liquido si scolora. Il color bruno prodotto da una scomposizione più avanzata può togliersi allo stesso modo. Questo è assai più facile ad eliminarsi del color giallo.

Allorchè si espone una soluzione dell' acido puro nell' acqua all' azione di una pila elettrica, si svolge semplice gas idrogeno e gas ossigeno; l' acido però che trovasi al polo positivo addiviene giallo, ciò che sembra dipendere dal perchè la sua parte combustibile vi pruova una scomposizione. L' acido iposolfonaftalico è solubile nell' alcool, nell' olio di terebintina, ed in quello di oliva.

Relativamente alla composizione di questo acido ricorderò quello da me detto, in generale, sugli acidi della stessa specie, a proposito dell' acido vegeto-solforico, e dell' acido isetionico, cioè: che in questi acidi, la materia organica può comportarsi da base, ed accompagnar l' acido nelle sue combinazioni con le basi inorganiche per produrre sali doppî, o constituire un componente particolare ed inseparabile, che non altera in alcun modo la capacità di saturazione dell' acido inorganico, come se non fosse combinata con questo acido.

Faraday ha osservato che l' acido solfonaftalico poteva contenere dell' acido iposolforico, ma non altrimenti che l' acido anidro resisteva ad una temperatura elevata, laddove l' acido iposolforico combinato con l' acqua si scompone allorchè mediante l'ebullizione si concentra ad un certo punto, così credeva aver dritto ad inferirne che l' acido di cui è parola fosse una combinazione dell' acido solforico con un corpo organico. La quantità di solfato di barite da lui ottenuta analizzando la combinazione baritica, è conforme all' ipotesi che l'acido che vi si trova sia l' acido iposolforico. Or, l' analisi del sale baritico diviene in questo caso decisiva; poichè l' aggiunta di un atomo di ossigeno all'atomo del sale fa che la differenza della quantità del solfato baritico che il sale deve somministrare, varia tra 40, 584 per cento, se l' acido contiene del' acido solforico, e 41, 81 per cento se contiene dell' acido iposolforico. Secondo le numerose analisi da me fatte, se adoperasi un sale baritico molto purificato, il risultamento si avvicina costantemente all' ultimo numero, dopo aver fatto le dovute correzioni agli errori d' osservazione che sono inevitabili. Se il sale non è esente dall' ultimo sale menzionato e che si precipita per mezzo dell' alcoole si ottiene un numero più grande, ma non si trova mai un numero minore. Queste considerazioni bastano per risolvere la quistione. Facendosi bollire il sale potassico con una soluzione concentrata d' idrato di potassa, e lasciandosi raffreddare il liquore il sale cristallizza senza alterazione, e senza potersi scovrire traccia alcuna di solfato potassico, nè nel sale cristallizzato, nè nell' acqua-madre. Da ciò ne deriva che la naftalina non può essere eliminata da una base forte, e che non fa le veci di base. Svaporando la mescolanza a secchezza, riscaldando la massa fino a che comminciasi ad annerire e ad esalare un odore di naftalina, lasciandola in seguito raffreddare, e sciogliendola nell' acqua, si ottiene una soluzione bruna, dalla quale l'acido idroclorico precipita una sostanza grigia, cristallina, di odore di naftalina; dippiù, al momento della soluzione si sviluppa molto gas acido carbonico, e gas acido solforoso, e facendosi bollire il liquore, lo sviluppo di quest' ultimo addiviene più abbondante. Tutti questi fenomeni sono favorevoli all' ipotesi che il sale

contenga dell' acido iposolforico. Le sperienze di combustione fatte da Faraday Liebig e Woehler dimostrano che la parte combustibile contenuta in un atomo di sale baritico è composta di 20 atomi di carbonio, e 16 atomi d'idrogeno, vale a dire esservi in questo sale 1 atomo d'iposolfato baritico, e 2 atomi doppî di naftalina. Gli esperimenti di Faraday avevano di già posto fuori dubbio che il prodotto ottenuto trattando il sale con corpi ossidanti per distruggere la naftalina, danno due volte più di solfato baritico che non si ottiene precipitando una soluzione del sale con l'acido solforico. Liebig e Woehler hanno ottenuto gli stessi risultamenti. In conseguenza il sale baritico è composto di:

	Trovato da L. e W.	At.	Calcolato.
Iposolfato baritico. .		1	53,31
Carbonio.	43,40	20	43,83
Idrogeno.	2,86	16	2,86

L' acido stesso allo stato anidro contiene:

1 at. d' acido iposolforico S^2O^5	$= 35,66$
4 at. di naftalina 4 (C^5H^4)	$= 64,34$

Il suo atomo pesa 2530,47, e la sua capacità di saturazione = 3,952.

L'acido iposolfonaftalico è stato anche analizzato da Regnault. Questo chimico ha ottenuto lo stesso risultamento, ma stabilisce una differente relazione tra il carbonio e l'idrogeno. Egli ammette che, nel momento della reazione del $C^{20}H^{16}$ su 2 atomi di acido solforico, 2 atomi d'idrogeno del primo composto fanno passar l' acido allo stato d' acido iposolforico, producendo dell' acqua con 1 atomo d' ossigeno dell' acido, e che rimane per effetto di tale scomposizione reciproca il corpo $C^{20}H^{14}S^2O^5$. Questa spiegazione è semplice, ma inesatta. Le proprie analisi di Regnault danno la proporzione 20 C : 15 H. Esso considera l' atomo d' idrogeno che è in eccesso come risultante da errore accidentale. Ma la differenza di 2 atomi d' idrogeno produce una variazione talmente considerabile nella quantità d' acqua ottenuta per la combustione, che non si può mover dubbio sull' esattezza della composizione che io ho indicata. Dimostrerò più sotto che la composizione di quest' acido può essere differente da quella che fin qui è stata spiegata.

L' acido solfonaftalico forma sali particolari che sono tutti solubili nell' acqua, e si disciolgono la maggior parte nell' alcoole. Hanno sapore amaro, pressochè metallico. All' aria, si accendono facilmente, e bruciano con fiamma. Con la distillazione secca danno in primo luogo la loro acqua di cristallizzazione, indi un sublimato di naftalina; poi si aprigiona del gas acido solforoso e del gas acido carbonico, e rimane, nella storta, una massa composta di carbone e di un solfato o di un solfuro, secondo la natura della base del sale e la temperatura alla quale è stato scomposto. — Per preparare questi sali si può far uso di acido non purificato, basta però di saturare l' acido con la base, d' evaporare a secchezza, e di trattare il residuo con l' alcoole, che discioglie il solfonaftalato, e lascia il solfato. Si ottengono in questo modo due

specie di sali disciolti nell' alcool; si possono separare facilmente versandovi stilla a stilla una soluzione d' iposolfonaftalato piombico nell' alcool che precipita il sale piombico dell' altro acido.

— Il *sale potassico* cristallizza in aghi sottili dotati di lucentezza iridiscente; ed untuosi al tatto. Non si altera all' aria, nè è molto solubile nell' acqua, nè cambia natura con una ebollizione sostenuta della sua dissoluzione. Durante l' evaporazione sovente viene in efflorescenza su gli orli del vaso. — Il *sale sodico* rassomiglia al precedente; ma il suo sapore metallico sembra essere più pronunziato di quello d' alcun altro solfonaftalato, ed ancora sorpassare quello dell' acido. — Il *sale ammonico* cristallizza in aghi sottili, inalterabili all' aria; durante l' evaporazione, diviene acido, e quando si riscalda si fonde, si carbonizza, s' infiamma e brucia lasciando del carbone che contiene del bisolfato ammonico.

Sale baritico. La preparazione del sale puro è stato di già indicata a proposito dell' acido. Ottenuto lasciando raffreddare la soluzione nell' acqua, forma delle sqname, che dopo disseccate sono leggiere, delicate e pressochè untuose al tatto. Lasciandolo cristallizzare da una soluzione nell' alcool acquoso saturata alla temperatura dell' ebollizione si ottiene in lamine molto grandi, trasparenti, che divengono opache col disseccamento, coerenti ed acquistano una lucentezza d' argento. Quando si sottopone la soluzioue acquosa a un' evaporazione non interrotta, il sale si deposita in massa papillare e la superficie del liquido si covre di una simile crosta bianca. Quando cristallizza nella stessa nel tempo del raffreddamento del liquore che lo tiene in dissoluzione si può dubitare della sua purezza. Contiene 1 atomo di acqua di cristallizzazione, che perde nell' aria calda. Quando si riscalda, si accende e brucia con fiamma viva mescolata di fumo. Con la distillazione secca non dà acqua e sopporta una temperatura di 260° senza alterarsi; riscaldato di più, si sublima prima un poco di naftalina, quindi passa una massa picea, accompagnata da gas acido carbonico, e da gas acido solforoso; resta, nella storta, del solfato baritico, mescolato con solfuro baritico e carbone. L' acqua fredda lo discioglie molto lentamente, in modo che può adoperarsi questo liquido per lavarla. L' acqua calda lo discioglie un poco più rapidamente; pure riesce impossibile saturarne l'acqua, in modo che la soluzione ne contiene tanto quanto può contenerne alla temperatura nella quale si opera. Secondo Regnault 100 parti d' acqua non sciolgono che 1,13 parte di sale a 15°; e 4,76 parti a 100°. Intanto il liquore che resta dopo la cristallizzazione ne contiene dippiù, e la scarsezza di queste quantità risulta forse dalla lentezza con la quale il sale si scioglie. L' etere lo discioglie ancora più lentamente. L' alcool anidro non ne discioglie che piccola quantità, e l' alcool acquoso non lo discioglie punto. Alla temperatura ordinaria non è alterato dal cloro, nè l' acqua-regia di una media forza agisce su questo sale. Il *sale strontico* è cristallizzabile, ed inalterabile all' aria; brucia con fiamma non rossa. Il *sale calcico* cristallizza difficilmente. Il *sale magnesico* si deposita, in circostanze favorevoli in cristalli regolari. — Del rimanente l' acido iposolfonaftalico forma sali cristallizzabili con gl' *ossidi manganoso*, *ferroso*, *zinchico*, *nichelico*, *e rameico*.

Il *sale piombico* si comporta esattamente come il sale baritico, ma l'acqua lo discioglie più facilmente ed in maggior copia, e, come quest' ultimo, si discioglie più difficilmente allorchè il liquore contiene dell' acido libero. Una soluzione saturata a caldo si rapprende col raffreddamento in massa composta di squame. Coll' evaporazione spontanea produce cristalli perfetti, che si lasciano dividere in lamine come quelli della mica. L'ossido piombico forma due sali basici. Il primo si ottiene facendo digerire la soluzione di sale neutro coll' ossido piombico puro che si aggiunge a piccole porzioni nel tratto di tempo che si discioglie. Col raffreddamento del liquore il sale si deposita allo stato polveroso. Se il liquore contiene una materia colorante, questa è trascinata dal sale basico. Allorchè si tratta l'acido o i suoi sali, accade sovente che si colorano; in questo caso si privano del colore coll' aggiungere del sale neutro, e con la digestione coll' ossido piombico. Se aggiungesi ossido piombico al di là di quel che il liquore potrebbe scioglierne, la quantità in eccesso si trasforma in un sale più basico, che è coerente, molle e vischioso quando è caldo, ma indurisce col raffreddamento. Secondo Regnault il sale basico solubile è composto di $(2PbO + S^2O^5) + C^{20}H^{16}$, ed il sale insolubile, di $(4PbO + S^2O^5) + C^{20}H^{16}$. È possibile che la fusibilità che vi ho riconosciuto nelle mie sperienze si deve alla presenza di un acido, i cui sali sono solubilissimi nell' acqua, e che io descriverò in seguito.

Il *sale rameico* cristallizza in isquame, è appena verde, contiene dell' acqua e va in efflorescenza.

Discioglie *l' ossido mercuroso*, e questa dissoluzione si dissecca in massa salina bianca, che è scomposta allorchè trattasi con acqua, o con alcoole, e deposita un sottosale giallo. L'acido solfonaftalico discioglie egualmente *l' ossido mercurico*, e forma sua combinazione d' un sale giallo, deliquescente. Scioglie *l' ossido argentico*; la soluzione saturata è bruna e pressochè neutra; abbandonata all' evaporazione spontanea dà un sale cristallizzato in pagliuole micacee, senza colore e brillanti che non si altera all' aria, e si scioglie in 10 parti d' acqua a 20°. Secondo Faraday, se si fa bollire la dissoluzione acquosa di questo sale, prende un colore fosco, e deposita una massa nera, insolubile, nel mentre che il liquore filtrato dà, con lo svaporamento, un sale giallo. Secondo Regnault un' ebollizione prolungata non produrrebbe questa scomposizione.

Acido iposolfonaftico (Naphtinunterschwefelsaeure), $C^{11}H^9O + S^2O^5$. Trovasi nel sale precipitato con lo spirito di vino. Faraday non essendosene accorto, è evidente che l' acido che ha studiato ne dovea contenere una quantità più o meno grande. Intanto la sua analisi del l' iposolfonaftato baritico mostra che egli ha ottenuto questo sale allo stato puro, almeno in alcuni casi. Si scioglie nuovamente il sale baritico indicato nell' acqua bollente, e si aggiunge una picciolissima quantità di acido solforico, di tal che la soluzione arrossi debolmente la carta di tornasole; con questo mezzo il sale si deposita meglio dopo l' evaporazione. La soluzione si filtra e si evapora a bagno-maria, fino a che comincia a depositare del sale alla superficie. Quindi si lascia raffreddare. Il sale che si deposita non presenta al-

cuna cristallizzazione. Dopo averlo lavato con lo spirito di vino, si fa asciugare, si scioglie fino alla saturazione nell'acqua bollente e si precipita la barite, adoperando le precauzioni indicate al proposito dell'acido precedente. I due acidi si rassomigliano molto; quello di cui si ragiona in questo articolo, non comporta più del precedente la evaporazione col calorico; colorasi anche più prontamente e finisce con prendere una tinta bruna. Evaporato nel vôto sull'acido solforico, prende da prima una consistenza sciroppoṡa, e disseccasi in seguito in massa fogliacea, che non ho potuto però ottenere perfettamente senza colore. Al tatto comportasi come il talco, ha sapore acre ed amaro, come l'acido iposolfonaftalico, e non si umetta all'aria. Esposto anche allo stato solido all'aria libera ed al sole, sempre più si colora. Dopo il disseccamento nel vôto, l'acqua lo scioglie in giallo; sciogliesi parimente nell'alcool anidro. Esaminando la sua natura e la sua composizione, ho trovato che potevasi far bollire con una soluzione concentrata d'idrato potassico, senza produrre la menoma traccia di solfato di potassa e che la massa alcalina svaporata a secchezza, e vieppiù riscaldata, sciogliëvasi nell'acqua, colorando il liquido in bruno e svolgeva gran quantità di gas acido solforoso per mezzo dell'acido idroclorico. Per la qual cosa, in questo acido, il corpo combustibile è del pari sprovveduto di proprietà basiche, e l'acido comportasi esattamente come se fosse acido iposolforico. Lo zolfo, nel sale baritico di questo acido, somministra una quantità di acido solforico, che neutralizza il doppio della quantità di barite contenuta nel sale, precisamente come per l'acido naftaliposolforico. Il suo sale baritico ben secco ha dato quantità di solfato baritico che, in cinque esperienze, han variato da 50,7 a 50,968. Bruciato coll'ossido rameico, un sale che avea dato 50,93 per cento di solfato baritico, ha dato il seguente risultamento:

Solfato baritico	50,930
Carbonio	29,609
Idrogeno	1,926
Perdita	17,535

Questa perdita è esattamente il peso di 1 atomo di acido solforico, che, secondo il calcolo, pesa 17,506. Segue da ciò che il sale può contenere 2 atomi di acido solforico. Le circostanze perchè provano che la materia organica non è basica e che il sale contiene acido iposolforico, rendono probabile che la perdita risulti da 1 atomo di acido solforoso dell'acido, e di un atomo di ossigeno dell'ossido organico. Calcolando, secondo questa ipotesi, il risultamento dell'esperienza trovasi:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Solfato baritico . . .	50,930	1	50,906
Acido solforoso . . .	14,013	1	14,006
Carbonio	29,609	11	29,636
Idrogeno	1,926	9	1,961
Ossigeno	3,522	1	3,491

e l' acido = $C^{11} H^{9} O + S^{2} O^{6}$. Il suo atomo pesa 1907,308, e la sua capacità di saturazione è di 5,283. Sopra 100 parti contiene :

1 at. di acido iposolforico	47,309
1 at. dell' ossido $C^{11} H^{9} O$	52,691

Questo acido formasi tanto con la combinazione dell' acido solforico acquoso che con quella dell' acido solforico anidro con la naftalina. In una esperienza fatta con l'acido solforico anidro si è adoperata una quantità di questo acido eguale a 1/5 di quella dell'acido ottenuto. Con le basi, forma sali per molti rispetti somiglianti ai naftaliposolfati. Hanno un sapore amaro analogo che ricorda quello dei sali zincbici. Reggono, senza scomporsi, ad una temperatura elevata come i naftaliposolfati; scomponendosi danno una piccola quantità di naftalina rigenerata. Il gas che si sviluppa in tal caso ha odore particolare, che non somiglia a quello del gas acido solforoso e che principalmente si manifesta con una sensazione particolare nel fondo della gola. Sono solubili nell'acqua, ma l'alcoole li scioglie assai meno dei sali precedenti.

Il *sale potassico*, $K O S^{2} O^{5} + C^{11} H^{9} O$, dopo l' evaporazione spontanea, rimane in massa salina bianca e granellosa. Sciolto in una lisciva bollente d' idrato potassico, cristallizza col raffreddamento, in isquame riunite in dendriti. È poco solubile nell' alcoole.

Il *sale sodico* è difficile ad aversi cristallizzato mercè l'evaporazione spontanea; il più delle volte si ottiene allo stato granelloso. È molto più solubile del precedente nell' alcoole.

Il *sale ammonico* ottenuto con l' evaporazione spontanea, rassomiglia perfettamente al sale potassico. Svaporato col calore si colorisce e diventa acido.

Il *sale baritico* si scioglie con tale lentezza nell' acqua fredda da sembrare di esservi insolubile ed impossibile ad ottenere con tal mezzo una soluzione saturata. La soluzione operata fino alla saturazione nell' acqua bollente, può evaporarsi per lunghissimo tempo, senza acquistare la proprietà di depositare alcun sale col raffreddamento. Allorchè si evapora la soluzione a bagno-maria, la superficie del liquore e le pareti del vaso si ricuoprono di una crosta di un bianco di latte. Ciocchè si deposita in seguito col raffreddamento è lanuginoso e non presenta alcuna traccia di cristallizzazione. Una goccia evaporata sopra un vetro, dà papille terrose, analoghe alla creta. Il sale è estremamente difficile a sciogliersi nell' alcoole, che lo precipita da una soluzione acquosa; tuttavia, la precipitazione non è mai compiuta. Le sue soluzioni hanno gran tendenza a colorarsi; ma se il liquido è leggermente acido, depongono del sale senza colore. Una soluzione neutra lo somministra di rado senza colore. Ottenuto per mezzo di una simigliante soluzione, lascia un debole residuo brunastro, allorchè si scioglie nell' acqua calda.

Il *sale piombico* si comporta come il sale precedente, quantunque sia un poco più solubile nell' acqua; in vece è quasi compiutamente insolubile nell' alcoole.

Acido del sale baritico che brucia senza fiamma. Quest' acido non

ancora ha ricevuto alcun nome. Il suo sale baritico non sempre si produce, e qualora si giunge ad ottenerlo, non è mai in gran quantità. Rimane mescolato al solfato baritico quando si satura l'acido col carbonato baritico. Si estrae col bollimento svaporando la soluzione, una parte del sale si deposita in cristalli regolari, che riesce facile separare meccanicamente dal naftaliposolfato baritico. Si giunge a purificarlo facendolo cristallizzare, dopo averlo nuovamente sciolto alla temperatura dell'ebollizione. I cristalli sono piccoli, duri, pochissimo solubili nell'acqua, ed un poco solubili nell'alcoole. Trattato alla distillazione secca, questo sale dà, come i precedenti, della naftalina; ma quando si riscalda sopra una lamina di platino, si accende e brucia come l'esca, senza fiamma. Siffatta circostanza indica una differenza determinata nella composizione; tuttavia, secondo le analisi di Faraday e quelle da me praticate, contiene la stessa quantità di barite del naftaliposolfato baritico. 100 parti del sale han dato a Faraday 42,4 ed a me 41,93 parti di solfato baritico. Faraday indica che si ottiene un tal sale in quantità alquanto maggiore, sciogliendo 1 parte di naftalina in 2 parti di acido solforico concentrato e riscaldando la soluzione il più fortemente che si può senza svilupparsi acido solforoso. Si satura compiutamente l'acido allungato col carbonato baritico e si spossa il solfato baritico precipitato con l'acqua bollente.

Mescolando il sale baritico ottenuto con l'acido solforico e saturando in seguito il liquore con carbonato di piombo, si ottiene il sale piombico, che, nelle sue proprietà fisiche, somiglia perfettamente al sale di barite. Qualora si scompone col gas solfido idrico, si ottiene l'acido; dopo la evaporazione nel vôto, questo forma una massa cristallizzata in isquame, dolce al tatto, non si umetta all'aria, di un sapore acre ed amaro ed addiviene a poco a poco di un bruno giallo sotto l'influenza dei raggi solari. Forma con la potassa un sale solubilissimo che cristallizza in isquame e si scioglie parimente nell'alcoole.

Acido iposolfoglutico o *acido solfoglutico*. Quest'acido si forma trattando la naftalina con l'acido solforico anidro. Dopo avere sciolto la massa nell'acqua, separato l'eccesso di naftalina e saturato l'acido col carbonato baritico, si ottiene del solfato baritico colorato in rosso rosa pallida non in molta quantità. Questo precipitato contiene, in mescolanza, del solfoglutato baritico ed una combinazione di barite con una resina elettro-negativa colorata. Dopo lavato il sale baritico, si fa lungo tempo bollire il solfato baritico rosso col carbonato sodico, per modo che il primo sia quasi compiutamente scomposto. Mentre che il liquore si concentra, si deposita il più delle volte una sostanza vischiosa composta di solfoglutato e di resinato sodici che si scioglie nuovamente con l'aggiunta di una maggior quantità di acqua. Il carbonato baritico prodotto è senza colore. Si svapora la soluzione sodica in modo che depositi la maggior quantità possibile della sostanza vischiosa, si decanta il liquore e si lascia cristallizzare il solfato ed il carbonato sodici. L'acqua-madre concentrata di più dà una maggior quantità della massa vischiosa, che si decanta un'altra volta e dopo averne estratto una novella quantità di sali sodici, si mescola con grande eccesso di acido

idroclorico concentrato; questo opera un precipitato grigio che a poco a poco si rapprende in massa analoga alla pece e da cui si separa il liquore con la decantazione. Il solfoglutato sodico vischioso si scioglie in piccola quantità di acqua e trattasi alla sua volta con eccesso di acido idroclorico concentrato; con tal mezzo l'acido solfoglutico si precipita in massa simile alla pece e che a poco a poco si rappiglia. Dopo aver decantato il liquido ed aver lavato la massa con l'acido idroclorico per isbarazzarla dalla lisciva salina ancora aderente, si fa seccare a 50° finchè tutto l'acido idroclorico siasi sviluppato e sia addivenuta dura e friabile. Allora si scioglie in piccola quantità di acqua e si neutralizza con l'ammoniaca, si precipita la soluzione con l'acetato piombico e si lava con una piccola quantità di acqua il precipitato che è leggermente solubile, anche nell' acqua. In seguito si spossa per mezzo di una grande quantità di acqua bollente, la quale lascia un sale piombico bruno giallo, insolubile, che è il resinato (1). La soluzione è senza colore; si concentra con la evaporazione, raffreddandola, deposita il sale piombico che tuttavia non offre alcuna traccia di cristallizzazione. Si scompone col solfido idrico. Il solfuro piombico resta ostinatamente sospeso nel liquore e non si deposita se non mediante una prolungata digestione. Il liquido chiaro deve svaporarsi nel vôto sull'acido solforico. Lascia una massa limpida, dura, vitrea, di una leggiera tinta gialliccia dovuta ad una scomposizione, questa massa è l' acido iposolfoglutico acquoso. Arrossa il tornasole, é di sapore agretto e particolarmente amaro, solubilissimo nell' alcoole, meno solubile nell' etere, e dopo l' evaporazione, resta allo stato amorfo; è trasparente. La proprietà distintiva di quest' acido è che la sua soluzione nell' acqua dà con l' acido idroclorico concentrato un precipitato latticinoso, da cui l' acido si separa a poco a poco in gocce vischiose, senza colore e trasparenti, che si depositano sul vetro e lentamente si rappigliano in una massa sola sul fondo. A tal fenomeno accenna il nome dell' acido.

L' acido iposolfoglutico si combina con gli alcali e con le terre, da cui scaccia l' acido carbonico. Le sue combinazioni con la potassa, la soda e l' ammoniaca si disseccano in masse dure, prive di ogni apparenza salina, dotate di sapore amaro, e solubili nell' acqua e nell' alcoole. Sciogliendo poco per volta il carbonato della base in una soluzione acquosa dell' acido, l' iposolfoglutato si separa in massa vischiosa, glutinosa, simile alla terebintina. I sali che forma con la barite e con l' ossido piombico sono solubili nell' acqua bollente, dalla quale nuovamente si precipitano raffreddandoli, non rimanendone che una piccola quantità nel liquore. Allorchè si fa bollire il sale con minor quantità di acqua di quella che si richiede per scioglierla, il sale eccedente si fonde in goccie limpide che, dopo il raffreddamento addiventano dure e bian-

(1) Se si scompone questo resinato col solfido idrico, e dopo avere evaporato il liquore fino a secchezza, si tratta il residuo con l'alcoole anidro, questo scioglierà la resina colorata, e l' abbandonerà in seguito con l' evaporazione. È rosso bruno.

che o debolmente giallicce. Questi sali sono egualmente solubili nell'alcoole acquoso. Il sotto-acetato piombico somministra anche un sale basico insolubile in acqua.

Allorchè si fa fondere il sale potassico con l'idrato calcico e trattasi in seguito la massa con l'acido solforico allungato, si svolge gran quantità di acido solforoso. L'acido di cui al presente trattiamo è per conseguenza uno di quelli ne' quali può ammettersi la presenza dell' acido iposolforico.

Mentre si preparano gli acidi solfonaftalici, l' acido solfonaftico non è compiutamente precipitato dalla barite, ma ne resta una piccola, quantità la quale fa che l' ultima acqua-madre dà ordinariamente un sale mescolato con un sale gommoso. Sciogliendosi questa mescolanza nell'acqua e precipitandosi il liquore col sotto-acetato piombico in modo da separarsene soltanto una parte degli acidi, il precipitato conterrà l'acido solfoglutico. Sciolto il precipitato nell'acido acetico, svaporato il liquore a secchezza per iscacciare l'eccesso di questo acido, e trattata in seguito la massa con l'acqua fredda, questa scioglie dell' iposolfonaftalato piombico; il residuo non è ancora il sale allo stato puro, ma se si scompone col solfido idrico, si concentra l' acido libero e si meschia con l' acido idroclorico, l' acido solfoglutico si precipiterà. — Io non avea una quantità tanto grande di questo acido da poterlo analizzare con la combustione. Si produce anche quando si adopera l' acido solforico acquoso, ma in tal caso difficilmente si sbarazza dalla gran quantità di solfato baritico.

Allorchè trattando la naftalina con l'acido solforico fumante si adopera un eccesso della prima, l' acqua con cui in seguito si tratta il prodotto, lascia la naftalina che era in eccesso. Distillandosi questa con l' acqua, passa molto facilmente nel recipiente, e rimane nella storta, con l' acqua non ancora evaporata, una sostanza dell' apparenza di grasso rappreso; questa sostanza si compone di due corpi di cui uno è molto solubile nell' alcoole acquoso e caldo, e l' altro è insolubile ed anche difficilmente solubile nell' alcoole anidro bollente. Ho dato al primo il nome di *solfonaftalina*, ed al secondo quello di *solfonaftalide*. La prima si ottiene anche trattando la naftalina con l' acido solforico idrato, ma la seconda non può con tal mezzo prepararsi. La quantità che se ne forma in questo ultimo caso, è assai poca.

Solfonaftalina. Cristallizza in ammassi papillari con l' evaporazione spontanea dell' alcoole. È priva di odore e di sapore. A circa 70° si fonde, e si rapprende in seguito in massa trasparente, dura, alquanto gialliccia, resinosa, che lo sfregamento rende talmente elettrica che si attacca al pestello o scappa anche nell'aria. Trattata alla distillazione secca, si scompone con sviluppo di acido solforoso. L'acqua bollente appena ne scioglie quanto basti per divenire opalina col raffreddamento. È poco solubile nell' alcoole; ma la soluzione saturata a caldo la depone allo stato polveroso col raffreddamento ed in goccie limpide con l' evaporazione. È assai facile a sciogliersi nell' etere. L' acido nitrico e l' acqua-regia non l' attaccano che con estrema difficoltà. Infin però vi si scioglie compiuta-

mente con ebollizione continuata per molti giorni, dopo di che l'acqua la precipita in giallo pallido. Il liquore filtrato non contiene vestigio d'acido solforico. Il solfo che entra nella sua composizione non può essere trasformato con questo mezzo in acido solforico; l'acido non fa altro che cambiare la sostanza organica in una altra sostanza che rimane combinata con lo zolfo. La sostanza precipitata dall'acqua è, in maggior parte, solubile nell'alcoole, e nell'ammoniaca. Le soluzioni sono gialle. La combinazione ammoniacale lascia, dopo evaporata, una massa bruno-gialla che l'acqua scioglie presso a poco compiutamente. La solfonaftalina è insolubile nel nitrato potassico bollente. Il trasformarsi del suo solfo in acido solforico non avviene che per mezzo della combustione. È composta di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	74,974	20	75,317
Idrogeno	4,879	16	4,919
Solfo	10,000	1	9,911
Ossigeno	10,147	2	9,883

Contiene per conseguenza due atomi doppi di naftalina, ed 1 atomo di acido solforoso $= C^{20}H^{16} + SO^2$. È evidente che se l'acido iposolfonaftalico contiene 1 atomo di questa sostanza ed 1 atomo di acido solforico $= C^{20}H^{16}SO^2 + SO^3$, presenta assolutamente la stessa composizione elementare indicata di sopra. Nel caso presente, come per l'acido benzoico, le due ipotesi sono egualmente possibili, e si può determinare con la sperienza quali delle due merita la preferenza.

Solfonaftalide. Resta dopo il trattamento con l'alcoole che ha disciolto la solfonaftalina. Dopo essere stata disciolta nell'alcoole anidro bollente, si precipita in granelli cristallini col raffreddamento, e si deposita sotto la stessa forma con l'evaporazione del liquore. È insipida e senza odore, non si fonde che ad una temperatura molto superiore a 100°, e si congela dopo la fusione in massa amorfa. Sottoposta alla distillazione si scompone sprigionando acido solforoso. Si sublima all'aria libera, ma non senza alterarsi, poichè si trasforma con questo mezzo in una parte cristallizzata, ed una parte amorfa. La prima si ottiene in cristalli regolari dopo essere stata disciolta nell'alcool. La solfonaftalide è insolubile in acqua, poco solubile nell'etere e nell'alcoole anidro e freddo. L'acqua-regia l'attacca quanto la solfonaftalina, succede lo stesso con l'idrato potassico. Contiene:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	77,146	24	77,72
Idrogeno	5,131	20	5,29
Solfo	17,723 (Solfo + Ossigeno)	1	8,51
Ossigeno		2	8,47

Il contenuto del solfo non è stato determinato da esperimenti. Se il calcolo precedente è esatto, la solfonaftalide ha la stessa com-

posizione che la solfobenzide con il doppio del contenuto di benzide. — Il fatto piu degno di considerazione si è, che l'acqua-reggia non può ossidare il solfo contenuto in questi corpi.

Azione del cloro e del bromo sulla naftalina e combinazioni che ne risultano. La naftalina può, come un radicale composto, combinarsi col cloro e produrre due cloruri, ma la consecutiva azione del cloro elimina da essi differenti proporzioni d' idrogeno e produce in questo modo dei cloruri di radicali nuovi. La naftalina si comporta della stessa maniera col bromo. Questi cloruri sono stati disegnati per la prima volta da Dumas, ma sono stati studiati in prosieguo da Laurent, che ha egualmente prodotto ed esaminato con molta precisione le combinazioni dei nuovi radicali. Questi sperimenti l'hanno condotto a considerazioni teoretiche sulla composizione dei nuovi corpi del tutto differenti da quelle che noi svilupperemo. Senza entrare nei particolari della teorica di Laurent, diremo che questo chimico ammette una formola fondamentale $20C + 16H$, che è l'atomo della naftalina. Delle perdite successive d' idrogeno per l'azione del cloro trasformano questo atomo fondamentale in $C^{20}H^{14}$, $C^{20}H^{12}$, $C^{20}H^{10}$ ec. Propone chiamare questi nuovi radicali naftalase, naftalese, naflaliso, ec., cambiando nell' ordine alfabetico la vocale della penultima sillaba del nome, a misura che il contenuto d'idrogeno decresce. Questo principio di nomenclatura è semplice e facilmente applicabile per colui che dà i nomi; ma in contrario la rassomiglianza dei nomi è tale che chiunque vuole adoperare questa nomenclatura si trova continuamente esposto a confonderli. Un principio di nomenclatura che conduce a simile risultamento deve essere rigettato. Io proporrò in conseguenza una nomenclatura ricavata dal greco, esprimendo prima il numero degli atomi del carbonio, in prosieguo quelli dell' idrogeno nell' equivalente del corpo, ed aggiungendo la finale *ile* per esprimere la natura di un radicale; per esempio decaexile $= C^{10}H^6$, decatetrile $= C^{10}H^4$, ec. Allorchè il numero d' atomi dei due corpi è lo stesso basta adoperare una sola volta il nome di questo numero. Ma questa nomenclatura non facilita affatto la determinazione dell'equivalente, vale a dire, del corpo che si combina con 2 atomi di cloro, ciocchè può indurre in errore allorchè non si conoscesse che un sol grado di combinazione. Similmente non credo che questo principio di nomenclatura possa applicarsi ad altri prodotti che a quelli della distillazione secca; non vi sarebbe ragione alcuna di sostituire, per esempio, i nomi di dodekile, e di decaoctile a quelli di benzina, e di naftalina.

Protocloruro di naftalina, $\frac{20}{8}N\,Cl^2$. È difficilissimo ottenere questo prodotto esente di percloruro, il quale comincia a prodursi prima che tutta la naftalina si trasforma in cloruro. Laurent prescrive dirigere sulla naftalina una corrente di gas cloro; con questo mezzo si ottiene un corpo oleoso che è il prodotto di che trattasi. Dal momento che cominciano a depositarvisi dei granelli solidi di percloruro si sospende la corrente di cloro. Si mantiene per qualche tempo alla temperatura di 60° la massa contenente ancora naftalina libera, con questo mezzo una parte del percloruro si riduce in protocloruro. Con la decantazione si separa il cloruro dalla nafta-

lina, si mescola con l' etere che discioglie una picciolissima quantità di percloruro, e si pone questa soluzione per qualche tempo ad una mescolanza frigorifera di 10°, che opera la separazione della magior parte del percloruro disciolto. Dopo ciò la soluzione eterea si mescola con alcool e si abbandona all'evaporazione spontenea. A poco a poco si deposita un liquido oleace che ritiene ancora piecola quantità di percloruro. Dopo aver decantato il liquore che galleggia si espone di nuovo l'olio all' evaporazione spontanea; l' olio che si deposita in questo caso è puro. Ma non bisogna dar fine all' evaporazione, poichè la parte disciolta contiene della naftalina; conviene per questa ragione trattare separatamente l' ultimo quinto come imprattato di naftalina.

Il protocloruro di naftalina è un liquido oleaceo, giallognolo che non brucia che col mezzo d' un lucignolo. È più pesante dell' acqua ed è insolubile in questo veicolo. Si scioglie facilmente nell'alcoole e nell' etere. Distillandolo solo si iscompone in parte con sviluppo di gas acido idroclorico, ma conserva lo stato liquido. Dopo la sesta distillazione dà ancora del gas acido idroclorico. Il cloro lo trasforma in percloruro. Il potassico lo scompone lentamente. La potassa lo scompone alla distillazione. Il prodotto di questa scomposizione sarà studiato in appresso. L' acido nitrico scompone il cloruro e lo trasforma in un corpo vischioso che non è stato più da vicino esaminato. Secondo l' analisi di Laurent il protocloruro è formato di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	61,435	10	60,81
Idrogeno	3,525	8	3,97
Cloro	35,040	2	35,22

$= C^{10}O^{8} + Cl^{2}$. Peso atomistico 1256,950.

Percloruro di naftalina, $\frac{10}{8}NCl^{4}$. Formasi allorquando si fa passare del gas cloro su la naftalina riscaldata a 60° sino alla compiuta saturazione. A questa temperatura la combinazione è liquida, ma si rapprende col raffreddarsi in massa che si rassomiglia per la vista all' olio d' ulivo coagulato. Il protocloruro che vi si trova ancora se ne estrae con piccole porzioni di etere freddo. Il percloruro resta in polvere bianca. Si scioglie in trenta volte il suo peso di etere bollente, dal quale cristallizza in tavolette romboidali trasparenti nel raffreddamento. Si fonde alla temperatura di circa 160°; col raffreddamento si rapprende in massa cristallina. Non brucia che con lucignolo. All' aria libera una parte si sublima senza alterazione, ma allorchè distillasi si scompone dando i prodotti che saranno descritti più sotto. L' alcoole bollente non ne discioglie che picciolissima quantità, che cristallizza in isquame col raffreddarsi. È poco solubile nell' etere freddo, ma l' etere bollente lo discioglie molto meglio. Il cloro, il bromo e il iodo non vi esercitano azione alcuna. Il potassio lo scompone con una quasi esplosione; in questo fenomeno separasi del carbone. L' acido nitrico lo scompone lentamente, formando un acido particolare che sarà descritto in appresso. Gli acidi allungati, e

gli alcali non vi esercitano alcuna azione. L'idrato potassico lo scompone producendo del cloruro potassico ed un corpo cristallino. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	44,79	10	44,974
Idrogeno	2,70	8	2,937
Cloro	52,51	4	52,089

$= C^{10}H^{8} + Cl_{4}^{2}$. Peso atomistico 1699,606.

Prodotti delle scomposizioni del protocloruro, e del percloruro. — *Con gli alcali.* Allorchè distillasi il protocloruro coll'idrato potassico, formasi acqua, cloruro di potassio, ed un cloruro liquido, che non si produce se non difficilmente e con molte rettificazioni. Tutt'i particolari degli esperimenti di Laurent provano non aver egli spinta questa scomposizione fino all'estremo limite. Il prodotto era un liquido oleaceo senza colore, volatile, infiammabile, che non si alterava punto col mezzo dell'acido solforico, e che conteneva:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	73,1	10	74,25
Idrogeno	4,0	7	4,24
Cloro	22,9	1	21,51

Intanto il risultamento del calcolo si poco s' accorda con quello dell'analisi, che la differenza non può essere attribuita ad errore d'osservazione. Sarebbe possibile che il liquido analizzato fosse stata mescolanza di protocloruro non iscomposto e di decaexile, $C^{10}H^{6}$, che è il radicale della combinazione seguente. Nondimeno, trattando dell' azione dell' acido nitrico sulla naftalina, esamineremo un ossido, che sembra aver per formola $C^{20}H^{14} + O$. Dopo ciò, la combinazione precedente sarebbe un cloruro proporzionale a quest' ossido, vale a dire, che avrebbe per formola $C^{20}H^{14} + Cl^{2}$, e potrebbe essere chiamato *Cloruro d' icodecatesserille.*

Cloruro di decaexile, $\overset{10}{6}$ D Cl^{2}. Si ottiene distillando il percloruro di naftalina solo. Sviluppasi del gas acido idroclorico, e il $C^{10}H^{8} + 4Cl$ si scompone in 2HCl, e in $C^{10}H^{6} + 2Cl$. L'ultima combinazione passa allo stato liquido, ma non tarda a cristallizzare nel recipiente. Nella storta vi lascia un leggiero residuo carbonoso. Con questa carbonizzazione si forma piccola quantità di un liquido oleaceo che si può togliere dal corpo cristallizzato con la carta sugante Si sottomette il corpo cristallizzato ad una seconda distillazione per iscomporre una piccola parte di percloruro di naftalina, che si è sublimato senza alterarsi. Si scioglie il prodotto fino a saturazione nell'alcool a 20°, e raffreddasi la soluzione fino a 10°; con che il cloruro di decaexile cristallizza. Con lo svaporamento dell'acqua-madre se ne ottiene maggior quantità, ma imbrattata di stille oleacee. Cristallizza in prismi rombici, lucidi, terminati ai due estremi da piramidi acuminatissime, e formanti spesso dei cristalli confusi. È insipido e senza odore, insolubile in acqua, solubilissimo nell' alcoole e nell' etere. Si fonde facilmente e si rapprende a

44° in massa cristallina, fibrosa. Brucia con fiamma azzura sugli orli e dà odore particolare simile a quello che producono gli altri composti di cloro e di naftalina. L'idrato potassico bollente non lo scompone. Ecco perchè si forma, allorquando trattasi il percloruro di naftalina con l'idrato potassico. Gli acidi solforico, nitrico e idroclorico non vi esercitano azione alcuna. Fuso col potassio, si scompone con ignizione. Il cloro ed il bromo vi si combinano alla temperatura ordinaria. A caldo, il cloro ne sprigiona dell'acido idroclorico. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	61,40	10	61,4
Idrogeno	2,95	6	3,0
Cloro	35,65	2	35,6

$= C^{10}H^{6} + Cl^{2}$. Peso atomistico $= 1244.45$.

Si ottiene una sostanza isomerica col cloruro di decaexile, mescolando insieme una soluzione alcoolica di percloruro di naftalina e una soluzione d'idrato potassico facendo bollire la mescolanza in un matraccio a lunghissimo collo, di maniera che i vapori condensati possono ricadere nel vaso. Dopo un'ora, aggiungesi dell'acqua che scioglie il cloruro potassico precipitato e separa un olio, che devesi sottomettere allo stesso trattamento, fino che non dà più cloruro potassico quando si fa bollire di nuovo; dopo ciò si precipita si lava con acqua e si fa prosciugare. Si forma dapprima un liquore oleaceo, ma dopo qualche tempo si rapprende in massa bianca. È senza odore, insolubile in acqua, solubile nell'alcoole, e nell'etere, fondesi a 28° e si rappiglia con lentezza in lamine tra 18°, e 20°; si lascia distillare senza alterarsi, nè è attaccata dagli acidi ma si scompone per lo contatto del cloro. Il potassio la scompone con ignizione. Si può fondere col composto precedente, ma la mescolanza si lascia distruggere in prosieguo con la cristallizzazione.

Percloruro di decaexile, $\overset{10}{_8}D.Cl^{4}$. Si ottiene esponendo uno dei cloruri isomerici precedenti a una corrente di gas cloro alla temperatura dell'ambiente; con questo mezzo la combinazione non fa che assorbire 2 atomi doppî di cloro, e non si forma acido idroclorico. È solida, ma se verso la fine dell'operazione si è adoperato il calore per accelerare l'operazione e siasi lasciato agire molto lungo tempo il gas cloro, si forma una massa vischiosa. Si priva del cloruro non alterato agitandolo con l'etere a freddo, che scioglie il cloruro, e lascia il percloruro in polvere bianca. Quest'ultima è dipoi disciolta nell'etere bollente, in dove cristallizza in piccoli prismi brillanti e senza colore. È insipida e priva di odore, fondesi facilmente e si rapprende di bel nuovo in massa molto cristallina a 41°. Si sublima senza alterarsi. È insolubile in acqua, appena solubile nell'alcoole freddo, alquanto più solubile nell'etere freddo. Non si scompone con l'idrato potassico; ma a un moderato calore il potassio lo scompone con ignizione e separazione di carbone Gli acidi solforico nitrico ed idroclorico non vi esercitano azione alcuna. Lo stesso corpo si produce per mezzo della naftalina e dei suoi cloruri riscaldandoli sino ad un certo grado in una corrente di gas cloro secca; in questo modo però trovasi mista a

molti dei cloruri precedenti. Secondo gli ultimi esperimenti di Laurent è composto di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	35,66	10	35,80
Idrogeno	1,88	6	1,76
Cloro	62,66	6	62,44


$= C^{10}H^{6} + Cl_2^{3}$.

Il *cloruro di decapentile* si ottiene trattando il protocloruro di naftalina liquido a caldo o sotto l' influenza della luce diretta del sole col gas cloro, sino a quando siasi trasformato in olio denso. Si discioglie quest' ultimo in piccola quantità d' etere, e circondasi la soluzione, per qualche ora di ghiaccio. Con questo mezzo cristallizza del percloruro di naftalina. Si decanta la soluzione eterea e si abbandona l'etere all' evaporazione ; si fa bollire il corpo oleaceo che resta nell' alcoole con una soluzione di potassa, e si ripete questa operazione con l' aggiunzione di nuove quantità di soluzione potassica fino a tanto che l' olio si trasforma in un corpo solido e cristallino. Invece di trattare il corpo oleaceo con la potassa, si può distillare, in tal caso formasi dell' acido idroclorico che si svolge, ma non si è poi tanto sicuro di ottenere il prodotto allo stato di purità. In tutt' i casi è mestieri discioglierlo a caldo in 3 a 4 parti d'etere, ed 1 parte di alcoole, dal quale cristallizza in prismi striati della lunghezza di un pollice, col mezzo del raffreddamento. Lo svaporamento spontaneo della soluzione somministra un più abbondante deposito. Se i cristalli sono giallognoli si devono sciogliere di nuovo in una miscela a parti uguali d' etere e d' alcool, e farlo cristallizzare un' altra volta. Quando è puro, non ha colore nè odore, è molle, suscettivo di essere impastato come la cera ; si fonde a 75° e forma delle lamine rettangolari solidificandosi. Può essere sublimato senza alterarsi, è insolubile nell' acqua, pressochè insolubile nell' alcoole anche bollente, ma solubilissimo nell' etere. L' acido solforico caldo lo scioglie, e lo trasforma in un corpo differente, insolubile nell' acqua. Il potassio gli toglie il cloro con ignizione. Ad una temperatura poco elevata il gas cloro altera la sua composizione. È composto di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio.	52,32	20	52,30
Idrogeno.	2,25	10	2,14
Cloro.	45,43	6.	45,56


$= 2C^{10}H^{5} + 3Cl_2$.

Bromuro di naftalina. L' azione del bromo liquido sulla naftalina è così violenta, che si forma nello stesso tempo del bromuro e del perbromuro di naftalina come anche del bromuro di decaexile, con isviluppo di acido idrobromico, questa mescolanza è liquida. Laurent non ha saggiato di far agire lentamente il bromo gassoso sulla naftalina, per conoscere il bromuro ed il perbromuro, ma ha esaminata l' azione del bromo ad un mite calore, e continuato sino a quando lo svolgimento dell' acido idro-

bromico fosse cessato. Con questo mezzo producesi del bromuro di decaexile solido che si purifica sciogliendolo nell' alcool e facendolo cristallizzare. Cristallizza in lunghi prismi a sei pani, è senza colore, e senza odore, insolubile in acqua, solubilissimo nell' alcool ed etere, poco alterabile mediante l' acido solforico; l' acido nitrico non lo attacca che all' ebollizione. Il potassio lo scompone a caldo con ignizione. Si mescola con la fusione al solfo, ma i due corpi si separano in cristalli distinti con la congelazione. Allorquando si sottopone la mescolanza ad una temperatura più elevata, il solfo combinasi più intimamente, ed il prodotto conserva il suo stato liquido a 10°. Quando si distilla questa combinazione si sviluppa dell' acido idrobromico e dell' acido idrosolforico, restandovi un corpo nero. Per mezzo del calore il cloro ne svolge il bromo. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio.	42,17	10	42,9
Idrogeno.	2,25	6	2,1
Bromo.	55,58	2	55,0

$= C^{10}H^{16} + Br^2$. peso atomistico 1780,11.

Quando si tratta il cloruro di decaexile, in vaso chiuso, con eccesso di bromo, questi corpi si combinano, la combinazione liquida in sulle prime, si rapprende in prosieguo in massa cristallina. Si toglie il bromo in eccesso con lisciva potassica, dopo di che vi resta una combinazione di 1 atomo di percloruro di decaexile con 2 atomi di perbromuro di decaexile $= \overset{10}{6} DCl^2{}_3 + 2 \overset{10}{6} DBr_2{}^3$. Rassembra, in quanto all' aspetto, al percloruro, è fusibilissimo e poco solubile, a freddo, nell' alcool e nell' etere.

Laurent non ha potuto combinare la naftalina col *iodo*, nè i suoi sperimenti fatti per produrre una combinazione di naftalina e cianogeno hanno dato determinati risultamenti.

Naftalina ed acido nitrico. Esaminando la maniera con cui la naftalina ed i suoi cloruri si comportano coll' acido nitrico, Laurent ha ottenuto dei risultamenti importantissimi che dimostrano la naftalina rassomigliare sotto questo risguardo alla benzina (V. tomo VI). Dietro questi risultamenti, l' azione dell' acido nitrico è semplicissima. 2 atomi doppî di naftalina, $= C^{20}H^{16}$, ed 1 atomo d' acido nitrico producono 1 atomo d' acqua, la naftalina somministrando l' idrogeno e l' acido nitrico l' ossigeno; con questo mezzo, si forma, d' altra parte del $C^{20}H^{14} + N_2 O_4$; ma, siccome il nitrito d' ossido d' etile non può essere considerato come composto di $C^4H^{10} + N_2 O4$, ma costituisce una combinazione d' acido nitroso e di un ossido organico, così il composto suddetto è probabilmante $= C^{20}H^{14}O + N_2 O_3$. Il radicale $C^{20}H^{14}$ è, in questo caso, l' icodecatesserile, e siffatta combinazione vuolsi indicare col nome di *nitrito di ossido d' icodecatesserile.* Laurent la chiama *nitronaftalase.* A prescindere da tale scomposizione semplice dell' acido e della naftalina, se ne opera un' altra, in cui l' acido perde una maggior quantità di ossigeno e che dà del gas azoto ed un corpo oleaceo, di cui Laurent non ha determinato nè le proprietà nè la composizione. Trattandosi la naftalina con l' acido nitrico bollente,

si fonde alla superficie di questo acido, con isvolgimento di vapori rossi, ed a capo di 15 a 20 minuti il corpo giallo fuso ha perduto tutte le proprietà della naftalina. Col raffreddamento, si rappiglia in un tessuto di cristalli gialli tra i quali trovasi il corpo oleaceo. Separasi la maggior parte di quest' ultimo col mettere la massa su carta sugante che assorbe il liquido oleaceo. Fatto ciò disciolgonsi i cristalli sino a saturazione nell' alcoole bollente che, col raffreddarsi, deposita l'olio con piccola porzione del corpo cristallizzato. Con la decantazione separasi l' alcool dall' olio, e si lascia svaporare. Con questo mezzo la combinazione cristallizza. Per ottenersi allo stato di perfetta purità è necessario ripetere più volte la cristallizzazione. Nel trattarsi l' olio con l' alcool si può estrarre ancora una quantità della combinazione cristallizzata.

Laurent indica in oltre che la naftalina assorbe i vapori dell' acido nitrico fumante, e dà, senza calorico esterno, la stessa combinazione cristallina, mescolata con un corpo liquido che sembra differire da quello che ottiensi con l' ebollizione dell' acido nitrito.

Il nitrito d' ossido d' icodecatesserile cristallizza in prismi a quattro pani, terminati con sommità tetraedre allungatissime. Il suo colore è giallo di solfo, si fonde a 43°, ma cristallizzasi di nuovo col raffreddamento. Durante la cristallizzazione il termometro s' innalza fino a 54. Questo fenomeno è difficile a spiegarsi, a meno che l'autore non avesse malamente scritto quest' ultimo numero, per esempio 54° invece di 45°. Delle stille isolate si matengono allo stato liquido dopo il raffreddamento, ma si solidificano non appena si toccano. A calore moderato sublima senza alterazione, ma allorchè impiegasi una temperatura molto elevata brucia con ignizione rossa e con una specie di detonazione. Non reagisce su i colori vegetali. Trattato a caldo col cloro si scompone dando un olio giallo che si riempie di cristalli col raffraddarsi; i cristalli sono $C^{10}H^6 + 2Cl^2$. Col bromo dà del $C^{10}H^6 + Br^2$. Si mescola con la fusione al solfo, ma se riscaldasi la combinazione al di là della fusione sviluppasi del gas acido solforoso e diviene verde. La parte verde può essere estratta coll' etere. La parte insolubile nell' etere col calore si gonfia molto e si carbonizza. Con la fusione il potassio lo scompone con leggiera detonazione. L'acido solforico lo discioglie e l'acqua di nuovo lo precipita. Se si fa uso dell' azione del calore, si scompone, l' acido s' imbruna, nè è più precipitato dall' acqua, ma trovasi in questo trasformato in un acido particolare, che con la calce dà un sale solubile nell' acqua e nell' alcool. L' acido nitrico gli toglie l' idrogeno, come faremo vedere qui appresso. L' acido idroclorico non vi esercita azione alcuna. Una soluzione d' idrato potassico nell' alcool lo discioglie in rosso. Disciolto nell' acqua l' idrato potassico non vi esercita azione. Quando versasi la soluzione precedente stilla a stilla nell' acido solforico, questo si colora successivamente in verde, azzurro e violetto, a misura che continua la scompozione per l' aggiunta del liquido. Quando si sottopone la soluzione alcoolica ad una evaporazione continuata per lungo tempo, la massa si scompone con gonfiamento e lascia un carbone gonfiato e bollicolato. È stato trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	69,86	20	69,73
Idrogeno.	4,07	14	3,97
Nitrogeno	8,53	2	8,07
Ossigeno.	17,54	4	18,28

Peso atomistico = 2193,16. Formola: $C^{20}H^{14}O + N^2O^3$.

Laurent crede esser riuscito a separarne l' ossido mescolando esattamente 1 parte di nitrito icodecatesserilico e 8 parti di calce, e distillando la mescolanza a moderatissimo calore. Si ottengono allora, come prodotto della distillazione, dell' ammoniaca, un olio pirogenato bruno una porzione di nitrito d' ossido d' icodecatesserile non iscomposto, e si condensa nella parte posteriore del collo della storta, un liquido spesso, giallo, che si fissa raffreddandosi. È questo liquido è quello, che egli prende per l'ossido. Privasi dell'olio pirogenato trascinato per mezzo dell' etere, nel quale è pressochè insolubile. È un corpo giallo cristallino che a 250° comincia a sublimarsi senza fondersi. Ad una temperatura più elevata, si fonde, bolle, dà un vapore giallo che si condensa in lamine ed in aghi gialli. È insolubile nell' acqua, l' alcool e l' etere, ma l' acido solforico lo scioglie colorandosi in bel violetto con una piccola quantità. L' acqua lo precipita di nuovo. Laurent lo ha trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	87,00	20	89,08
Idrogeno.	4,80	14	5,09
Ossigeno.	8,20	1	5,83

Ma il risultamento dell' analisi differisce molto da quello del calcolo, perchè possa servire a pruovare che il corpo giallo analizzato è realmente l' ossido in quistione.

Nitrito d' ossido di decaexile, $\overset{20}{6}\dot{\ddot{D}}N_2$. Formasi quando si fa bollire il nitrato precedente con l' acido nitrico, o allorchè preparando il nitrito precedente si continua l' ebollizione con l'acido nitrico fino a che non soprannuota più corpo oleaceo. Se si fa allora raffreddare il liquore si rapprende in massa cristallina. Si toglie l' eccesso di acido nitrico con l' acqua tiepida, e si lava in prosieguo la parte non disciolta con l' alcoole caldo, quello che resta è nitrito d' ossido di decaexile. Si forma quando 1 atomo doppio di naftalina perde 2 atomi d' idrogeno che si trasformano in acqua a scapito dell' ossigene dell' acido, dopo di che le parti dell' acido, e della naftalina che restano si combinano e producono il composto $C^{20}H^6 + N^2O^4$, che dopo quel che si è detto di sopra è probabilmente $= C^{10}H^6O + N^2O^3$. Preparato come abbiam detto consiste in una polvere cristallina senza colore, che è compiutamente, neutra si fonde a 185°, si sublima in aghi senza alterarsi e detona con fuoco rosso allorchè essa è in massa e si riscalda fortemente. È insolubile nell' acqua, poco solubile nell' alcool bollente, alquanto più nell' etere. Si scioglie nell' acido solfo-

rico, e se l'acido ne viene saturato a caldo separasi in cristalli col raffreddamento. L'acqua precipita il resto. Gli acidi nitrico, idroclorico non vi esercitano azione veruna. Si può unire con la fusione al solfo; se la temperatura più si eleva si sviluppa dell'acido solforoso e del solfido idrico, e resta del carbone. L'idrato potassico bollente ne sviluppa lentamente dell'ammoniaca e si colora in bruno, lasciando la maggior parte però senza alterazione. Distillato con la calce, dà ammoniaca naftalina ed un olio bruno. La calce resta allo stato di combinazione parziale cou l'acido carbonico, e mescolata di carbone. Laurent l'ha trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio.	54,73	10	55,43
Idrogeno	2,90	6	2,41
Azoto	12,70	2	12,80
Ossigeno	29,57	4	29,06

L'atomo, $C^{10}H^{6}O + N^{2}O^{5}$, pesa 1378,80.

Acido decatetrilico, $\overset{10}{\underset{4}{}}\ddot{\ddot{D}}$. Questo acido, parimenti scoverto da Laurent, è stato ottenuto trattando il cloruro di naftalina, $C^{10}H^{8} + 2Cl^{2}$, con l'acido nitrico. Laurent lo ha chiamato acido naftalico che io non credo ammessibile, tanto perchè la naftalina non vi fa da radicale, si perchè non si ottiene l'acido immediatamente per mezzo della naftalina se non formasi ogni qual volta si tratta la naftalina con l'acqua-regia.

Per prepararlo Laurent prescrive far bollire in una storta 1 parte di cloruro di naftalina con 4 a 5 volte il suo peso d'acido nitrico concentrato della forza ordinaria, per tanto tempo che si priva del gas ossido nitrico, ciò che può durare 12 a 16 ore. Si decanta inseguito il liquore e si svapora a bagno-maria sino a secchezza. Vi resta una massa cristallina giallognola. Questa si scioglie nell'acqua, lasciando una piccola quantità di una sostanza bruna. Il cloruro di naftalina, non iscomposto, se ve ne ha, resta egualmente. Il liquore filtrato alla temperatura dell'ebollizione deposita la maggior parte dell'acido in isquame di un lucido di madreperla. Coll'evaporazione, l'acqua-madre ne dà anche dippiù. I cristalli hanno un colore rossigno che non gli appartiene e che sparisce con ripetute cristallizzazioni, ma, con più rapidità con la sublimazione operata cautamente, come si è riferito a proposito dell'acido benzoico.

All'apparenza l'acido sublimato rassomiglia perfettamente all'acido benzoico sublimato; forma dei prismi lunghi, delicati, a quattro pani, senza colore a base romboidale; i quali sovente formano dei gruppi penniformi; è senza odore, ma il suo vapore eccita la tosse; il suo sapore è debole, e non disaggradevole; fondesi a 105°, e congelasi un'altra volta in massa cristallina, fibrosa. Brucia con fiamma bianca e fuligginosa. È inalterabile all'aria; ma trovasi sovente sublimato sulle pareti interne del recipiente nel quale si conserva, se questo è chiuso ed esposto a variazioni di temperatura. Allo stato umido, arrossa fortemente la carta di tornasole. È poco solubile nell'acqua

fredda ; bollendo questo liquido lo discioglie più abbondantemente. L'alcool e l'etere lo sciolgono. Il cloro non vi ha alcuna azione. Gli acidi minerali concentrati lo sciolgono a caldo, ma se ne separa di nuovo in cristalli senza alterazione. Secondo l'analisi di Laurent, l'acido sublimato è composto di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	64,70	10	64,20
Idrogeno	2,38	4	2,10
Ossigeno	32,92	4	33,64

L'atomo, $= C^{10}H^4 + 4O$, peso 1189,31. Capacità di saturazione = 8,41, o 1/4 del contenuto d'ossigeno.

Laurent non ha fatto esperimenti per dimostrare che l'acido sublimato contiene 1 atomo d'acqua, nè ha bruciato alcuno dei suoi sali, ciocchè avrebbe data la pruova la più certa, specialmente se si fosse operato su di un sale argentico. Ma deduce questa consegnenza dal che i cristalli, ottenuti nello sciogliere l'acido sublimato nell'acqua bollente e facendolo cristallizzare, sono composti di $C^{10}H^6C^5 = C^{10}H^4O^4 + H^2O$. È chiaro che se l'acido ha per formola $C^{10}H^2O^5$, il suo nome deve essere acido decadilico.

Forma dei sali particolari combinandosi con le basi. I sali a base alcalina sono solubilissimi nell'acqua e nell'alcool. Quei delle terre alcaline sono al contrario poco solubili. Quando si calcinano questi sali al rosso, si gonfiano e si scompongono, dando un sublimato cristallino che non è stato ancora esaminato. Quando si aggiunga dell'acido idroclorico alle soluzioni calde di questi sali, l'acido decatetrilico separasi in cristalli col raffreddamento L'acido si sublima dai sali insolubili, quando si umettano con un poco d'acido solforico in un cannello di vetro chiuso da un capo.

Decatetrilato potassico, $\dot{H}\,{}^{10}_{4}\dddot{D}$. È talmente solubile da ottenersi difficilmente in cristalli. Ma mescolando la sua soluzione concentrata con l'etere, separasi in isquame.

Il *sale sodico* si comporta della stesssa maniera, ma cristallizza dalla sua soluzione nell'alcoole saturato all'ebollizione, e così prende egualmente la forma di squame.

Il *sale ammonico*, allo stato neutro non è stato ancora esaminato. L'evaporazione, ancorchè spontanea, lo rende acido. Il sale acido cristalizza in prismi regolari a base romboidale. Offre de' clivaggi naturali, paralleli a questa base, ciò che permette di dividerlo in laminette con la punta di un coltello. Qualche volta cristallizza in ottaedri a base rombica. Non si altera all'aria, arrossa il tornasole, può essere fuso senza scomposizione, ma produce, adoperando un calore più forte, dell'ammoniaca, dell'acqua ed un sublimato che sarà descritto in appresso, non lasciando alcun residuo. Laurent analizzò il sale con la combustione, e lo rinvenne composto di 4 atomi d'acido, 3 atomi d'ammoniaca e 4 atomi d'acqua. Questo sale è in conseguenza formato di 3 atomi di decatetrilato, e di 1 atomo d'acido decatetrilico acquoso, $= \dot{H}, \dddot{D} + 3N^{\cdot}, H, 4\dddot{D}$. Secondo Mitscherlich, l'aci-

do solforico forma coll' ammoniaca un sale che corrisponde perfettamente a questo, e che non è stato descritto nel volume precedente, poichè non conosciuto quando si pubblicava.

Il sublimato che questo sale produce con la distillazione secca ha le seguenti proprietà: Forma delle squame cristallline leggiere, senza colore, nè odore ed insipide; si fonde facilmente; dopo la fusione si rapprende in massa fibrosa col raffreddamento; si sublima senza alterarsi. È poco solubile nell' acqua fredda, molto nell' acqua bollente, dalla quale cristallizza in isquame col raffreddamento. L' alcool lo scioglie. Il cloro e gli acidi allungati non vi esercitano azione alcuna. L' acido solforico concentrato lo scioglie con un lieve calore. Se alla soluzione si aggiunge dell' acqua si separa dell' acido decatetrilico, e l' acido ritiene dell' ammoniaca. Con l' idrato potassico dà del decatetrilato potassico e dell' ammoniaca, che si sviluppa coll' ebollizione. Questo subblimato è per conseguenza una combinazione d' amide. Si compone di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	64,63	20	64,55
Idrogeno	2,77	10	2,64
Ossigeno	23,70	6	25,34
Azoto	8,90	2	7,47

$= C^{20}H^{4}O^{6} + N_{2} \; H_{2}^{2}$, o più esattamente $= 2 \; (C^{10}H^{2}O_{3}) + N^{2}$ H_{2}^{2}, amiduro d' ossido di decadile. Laurent lo chiama naftalimide, e lo considera come $= 2 \; (C^{10}H^{4}O^{3}) + N^{2} \; H_{2}^{2}$. Crede che vi esiste un corpo $= NH$, che chiama imide, e per la realtà del quale crede anchè trovarne delle pruove nella composizione di qualche altro corpo: ma da sì lungo tempo niente indica da qual lato gli atomi d'idrogeno mancano, questa teorica è del tutto arbitraria; nel rincontro è egli più razionale annodare la teorica a formole che s' accordano con le relazioni ordinarie. Quale che sia la maniera di vedere sulla composizione che si adotta, è evidente che l' addizione di 2 atomi d'acqua produce 1 atomo doppio d' ammoniaca e 2 atomi d' acido decatetrilico. La sua formazione, nel tempo della sublimazione, è dovuta a ciò che il sale ammonico acido abbandona prima 1 atomo doppio di ammoniaca e 2 atomi d' acqua, ed al perchè il bidecatetrilato ammonico che resta, si scompone in 1 atomo d' amide ed in 3 atomi d' acqua; se trattasi l' amide con la potassa il restituirsi di due atomi d' acqua riproduce dell' ammoniaca, e dell' acido decatetrilico, e se trattasi con l' acido solforico si forma dell' ossido ammonico e dell' acido decatetrilico mercè i 3 atomi d' acqua.

I *sali baritici* e *calcico* si precipitano con isquame cristalline, allorquando si producono per doppia scomposizione. Queste squame si sciolgono con l' addizione di una grande quantità d' acqua.

Il *sale zinchico*, ottenuto della stessa maniera, si deposita in granelli cristallini.

I *sali piombici* ed *argentici*, prodotti dalla doppia scomposizione delle soluzioni calde si deposita col raffreddamento in isquame cristalline brillanti.

Il *decatetrilato etilico*, ${}^{4}_{10}\dot{A}e \; {}^{10}_{4}\dddot{D}$ si ottiene sotto forma di un olio, allorchè si fa bollire insieme con l'acido decatetrilico, dell' alcool e dell' acido idroclorico, aggiungendosi in seguito dell' acqua al liquore. Con questo mezzo l' etere si separa. Si può anche separare l' alcool con la distillazione; in questo caso l' etere resta. Non è stato esaminato più da vicino.

Paranaftalina. Dumas ha scoverto nel catrame del carbone fossile anche un altro corpo, che ha chiamato paranaftalina, poichè ha la stessa composizione su 100 parti della naftalina, ma un peso atomistico metà più grande. Ecco la maniera con cui Dumas descrive la preparazione di questo corpo: La distillazione del carbon-fossile presenta 4 periodi distinti. Nel primo si ottiene un olio, che non contiene naftalina: nel secondo, si produce anche un olio che contiene della naftalina e della paranaftalina, che si può facilmente separare per mezzo dell' alcoole; la terza somministra un prodotto viscoso composto principalmente di pura naftalina e di una sostanza viscosa, dalla quale non è facile separarne la prima; finalmente, nel quarto periodo, si ottiene, oltre ai prodotti della terza, una sostanza giallo-rossa che qualifica la fine di tutte le distillazioni di questa specie. Per ottenersi la paranaftalina nel prodotto del secondo periodo, si raffreddi questo prodotto fino a 10°. La paranaftalina cristallizza in granelli; si separa e si spreme. Trattasi in seguito con l' alcool per privarla intieramente dall' olio, e per isciogliere la naftalina, quindi si termina di purificarla sublimandola 2 o 3 volte. Si separa la paranaftalina dai prodotti dei due ultimi periodi con la menoma quantità possibile di olio di terebintina, si fa cristallizzare, raffreddando la soluzione fino a 10°, si lava con alcool, e si sublima.

Dopo la sublimazione la paranaftalina forma dei cristalli fogliacei, ed attorcigliati; si fonde a 180°, e non bolle che a 300°. Intanto può essere sublimata ad una temperatura inferiore al suo punto di fusione. A ciascuna sublimazione lascia del carbone, ma la quantità di questo diminuiscesi gradatamente. Il peso specifico del vapore è di 6,741. È insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. L'alcoole bollente ne discioglie una piccola quantità, che la deposita un' altra volta in fiocchi col raffreddamento. Il suo miglior dissolvente è l' olio di terebintina. L'acido solforico la scioglie a caldo, colorandosi in verde sudicio. Dumas non ha esaminato se vi si esiste un acido iposolfoparanaftalico. L' acido nitrico l'attacca con violenza; svolge del gas ossido nitrico, e si ottiene un residuo di cui una parte almeno può essere sublimata in aghi aggruppati insieme. Secondo l'analisi di Dumas, è composta di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolo.
Carbonio	93,8	15	93,87
Idrogeno	6,2	12	6,13

Dumas ha determinato il numero d' atomi col peso specifico del vapore. Questo si compone di:

15 vol. vapori di carbonio .	= 12,6420
12 vol. di gas idrogeno	= 0,8256
Condensati in 2 vol. vap. di paranaft.	= 13,4676

da ciò siegue che 1 volume pesa 6,7335, numero che si accorda coll'esperienza. Si può conchiudere da ciò che l' equivalente della paranaftalina è formato di 2 volumi di vapore, come ciò si osserva per la naftalina. L'atomo doppio pesa 1221,297.

Laurent ha esaminato i prodotti della scomposizione della paranaftalina con l' acido nitrico, ed ha trovato che differiscono da quelli della naftalina. Trasformasi in un corpo cristallino, ossigenato, che si può purificare con la sublimazione, sebbene, con questo mezzo, se ne scompone una parte. Questo corpo è senza colore, insipido; privo di odore, combustibile, insolubile in acqua ed in alcool, pochissimo in etere. Facilmente si scioglie con l' acido solforico, dal quale l' acqua lo precipita. Disciogliesi anche, in piccola quantità nell'acido nitrico bollente. L' acido idroclorico, l'idrato potassico, e la calce non l' alterano. Laurent l' ha trovato composto di:

	Analisi.	At.	Calcolo.	At.	Calcolo.
Carbonio . .	81,0	7	81,096	15	82,1
Idrogeno . .	3,6	4	3,776	8	3,5
Ossigeno . .	15,4	1	15,128	2	14,4

$= C^7H^4 + O$. Laurent ammette la formola $C^{15}H^8O^2$, ma quest' ultima dà una differenza di più di 1 per cento nelle quantità di carbonio e di ossigeno trovati con l' esperienza.

Prodotti dell' azione del cloro sull'olio di catrame di carbon fossile. Laurent distillò il catrame di carbon fossile, terminando l' operazione quando la massa nella storta cominciò a divenire vischiosa. Passò un olio giallognolo, che divenne l'oggetto della ricerca. Vi diresse del gas cloro per 12 ore, poi lo lasciò raffreddare; con questo mezzo la naftalina cristallizzò. La filtrò e vi fece di nuovo passare il gas cloro per 2 giorni, la raffreddò a 0°, e l' abbandonò per più ore a sè medesima. Si depositò in questo caso del cloruro di naftalina solido. Il liquido separato da questo deposito fu distillato. In sul principio passò molto cloro allo stato gassoso. In seguito l' olio distillò con dell' acido idroclorico. Finalmente restò nella storta una sostanza viscosa e bruna, ed in questo si diede termine alla distillazione.

L'olio distillato fu mescolato ed agitato in piccole porzioni con l'acido solforico concentrato, per sì lungo tempo che l' aggiunta di una nuova quantità di acido solforico svolgeva del gas acido idroclorico. Dopo ciò l'acido solforico fu separato, e l'olio lavato con l'acqua. L'acido solforico nell' espellere l' acido idroclorico, ha estratto dall'olio una sostanza che gli ha comunicato un colore rosa. Questa sostanza fu precipitata dall'acido con un alcali; aveva un odore insopportabile. Non fu sottoposta ad altri sperimenti, benchè le sue proprietà basiche offrissero maggiore importanza, della parte lasciata dall' acido solforico.

L'ammoniaca caustica liquida trasforma quest' ultima parte in una massa bianca, semi-solida, dalla quale l' acqua bollente ha estratto un sale ammonico. La parte non disciolta era un olio bruno, che con una nuova aggiunta di ammoniaca dava un' altra porzione dello stesso sale, e lasciava un olio bruno, dopo di che l'ammoniaca non vi esercitò più azione alcuna. Il sale ammonico cristallizza in grani. Questo sale si compone di due sali ammonici differenti imbrattati di una sostanza bruno-rossa, che si può precipitare con qualche goccia d' acido nitrico. Se in prosieguo si filtra il liquore, e si acidola con acido nitrico, i due acidi si precipitano in massa coagulata, simile al latte rappreso: questa massa lavasi sur un filtro, si secca e si purifica con la distillazione.

Per separare questi sali uno dall' altro, si fanno bollire con debole soluzione di carbonato sodico, e vi si aggiunge a poco a poco della soda al liquore bollente, sino a quando quest'ultima reagisce in modo degli alcali, e più non perde questa proprietà con l' ebollizione. A questo punto la soda si è combinata con uno degli acidi, ed ha rimasto l' altro sotto l'aspetto di un olio. L'acido disciolto si precipita un' altra volta con l'acido nitrico. Laurent lo ha chiamato acido clorofenisico. Ha le seguenti proprietà. Cristallizza in prismi rombici, aghiformi, senza colore. Ha odore disaggradevole, che per lungo tempo aderisce alle mani. Fondesi a 44°, e bolle a 250. Sublimasi in goccie, senza residuo, che si rapprendono in gruppi d' aghi con la congelazione. È poco solubile nell'acqua, ma se si mescola questo liquido con una piccola quantità d'alcoole, e facciasi bollire la mescolanza, l'acido si scioglie. Col raffreddamento si separa di nuovo in lunghi aghi. L' alcool e l' etere lo sciolgono facilmente. L' acqua precipita dalla soluzione alcoolica delle goccie che contengono dell' alcool, e non si solidificano che insensibilmente, se l' acqua s' impadronisce dell' alcool. Gli acidi solforico, idroclorico, non vi esercitano azione alcuna; ma l' acido nitrico lo scompone in una nuova combinazione cristallina e volatilissima. Il cloro lo scompone a caldo. Si è trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	35,91	12	35,34
Idrogeno	1,99	8	1,93
Cloro	50,00	6	51,17
Ossigeno	12,07	3	11,56

Peso atomistico = 2595,11. Quest' acido contiene un atomo d' acqua. La sua formola è $C^{12}H^6Cl^6O^2 + H^2O$. L' atomo dell'acido nel sale baritico pesa 2482,4, e la quantità di barite contenuta in questo sale è di 27,99 secondo l' esperienza, e di 27 81 secondo il calcolo.

I sali di quest acido bruciano esalando l'odore dell' acido, e lasciando il radicale della base combinato col cloruro. I sali delle basi forti rimangono, alla distillazione secca, del cloro e del carbone, mentre che la maggior parte dell acido si svolge senza alterazione; sembra, che in questa operazione, un terzo dell'acido lascia del carbone e del cloro, e che l'idrogeno e l' ossigene di questa parte

si svolgono allo stato acquoso con i due rimanenti terzi dell' acido. Intanto questa indicazione non potrebbe essere fondata supponendo che simultaneamente si sviluppasse dell' acido carbonico a scapito dell' ossigeno della base. Gli acidi coagulano le soluzioni di questi sali; non vi ha che l' acido carbonico che separa un poco d' acido. I sali *potassici* e *sodici* sono solubilissimi; quest' ultimo cristallizza in aghi di lucentezza setacea. Il sale *baritico*, sebbene poco solubile, può egualmente ottenersi in aghi di lucentezza setacea. Il sale ammonico diviene acido con l' evaporazione, e cristallizza in aghi fini, brevi, e molto poco solubili, che colpiti dalla luce del sole si sublimano facilmente nel vaso che li contengono. Secondo l' analisi di Laurent questa sale è composto di 1 atomo doppio d' ossido ammonico, 2 atomi d'acido e 3 atomi d' acqua. $= N_2H_8O + 2C^{12}H^6Cl^6O^2 + 3H^2O$. Quest'acido forma con l' *allumina*, una combinazione bianca gelatinosa, con l' *ossido ferroso* un sale bianco, e con l'*ossido ferrico* un sale rossigno, con gli ossidi *piombico* e *mercurico* dei sali bianchi, e con l' *ossido argentico* un sale giallo. Tutte queste combinazioni sono insolubili; l' ultima diviene verderognola con l'ebollizione.

Relativamente alla natura di quest' acido, Laurent emette la opinione che contiene un radicale, al quale dà il nome di *clorofenise*, e che sarebbe composto di $C^{12}H^6Cl^6$, e risulterebbe dal corpo $C^{12}H^{12}$ nel quale 6 atomi di cloro si sarebbero sostituiti a 6 atomi d' idrogeno. Per isolare questo radicale, saturasi la benzina col gas cloro alla luce solare, ed ottengonsi dei cristalli di cloruro di benzina, composti come il cloruro di già conosciuto, cioè, $C^2 + H^2 + Cl^2$, formola che Laurent moltiplica per 6; ciò che dà $C^{12}H^{12}Cl^{12}$; ma questi cristalli non entrano in fusione che fra 135° e 140, mentre che quelli del cloruro ordinario si fondono a 50° formando dei prismi rombici pianissimi. Dopo averli sciolti con una soluzione bollente d'idrato potassico nell'alcool, se ne precipita con acqua un olio senza colore che è più pesante dell' acqua, può distillarsi senza alterazione, e si scioglie nell' alcoole e nell' etere, nè prova alcuna alterazione col cloro, l' acido solforico e la potassa. Lo trovò composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	39,87	12	40,20
Idrogeno.	1,72	6	1,64
Cloro	58,39	6	58,16

Era per conseguenza del clorofenise. Laurent sembra aver obbliato in questo rincontro, che vi esistono delle isomerie, e che la stessa composizione non è sempre una pruova d' identità. Egli è più esatto esprimere questa nuova combinazione con la formola $C^6 H^6 + 3Cl^2$, che è quella del percloruro d' exatrile, e riguardarla come il cloruro d'un radicale d'una composizione meno complicata; in una parola niente milita In favore della clorofenise, tranne il fatto che moltiplicando gli atomi con un numero conveniente si trova la medesima composizione di quella indicata da Laurent. In quanto al nome di *clorofenise*, deriva da φαινω, io risplendo, poichè secon-

do questo chimico, la benzina, di cui non ne avrebbe potuto adoperare il nome, fa parte dei gas che compongono il gas per l'illuminazione.

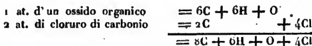
Ora, invece di ammettere col chimico francese, dei radicali particolari di carbonio e d idrogeno, nei quali un certo numero di atomi di quest' ultimo sono sostituiti dal cloro o da altri corpi alogeni, noi considereremo che gli acidi esaminati da Laurent possono essere della stessa specie degli acidi benzosolforico, benzidsolforino, ec., ciò che avverrebbe, se risultassero, per esempio da $C^6H^3 Cl_2^3 + C^6 H^3O^5$, e che l' ultimo termine di questo composto può combinarsi con l' acqua e le basi salificabili, di modo che la formola del sale potassico diverrebbe $(KO + C^6H^3O^5) + C^6H^3Cl_2^3$; tutta la strana teorica di questi radicali, cade, e le combinazioni si situano in una classe importante di corpi, che offre dei modi di combinazioni analoghi.

Laurent dà il nome di *acido clorofenisico* all'altro acido che rimane in forma d' un olio e non può scompore il carbonato sodico. Si combina coll' ammoniaca, ma vi ha si poca affinità, che quest'ultima se ne separa compiutamente con l' evaporazione. Coll' acido nitrico formasi la stessa combinazione volatile che con l'acido precedente. Laurent dà questa formola $C^{12}H^8Cl^4 + H_2O = C^6 H^4 Cl_2^2 + C^6 H^4 O^2 H^2O$ nella quale il radicale può essere chiamato exatetrile. Ma l'analisi ha dato 2 per cento di cloro dippiù, ed 1 per cento di meno di carbonio, perchè queste formole sieno esatte. Laurent attribuisce queste diffrenze alla presenza di una piccola quantità d'acido clorofenisico, ed in appoggio della sua opinione, riferisce che una maggior quantità di cloro trasforma l' acido clorofenisico in acido clorofenesico, e che il surclorofenisato ammonico, trattato con la distillazione secca dà del sale ammoniaco ed i due acidi di che trattasi. Spiega quest'ultima composizione, ammettendo che l' idrogeno dell' ammoniaca si combina col cloro, e che un' altra parte di quest' idrogeno si porta sull'acido clorofenisico per riprodurre l' acido clorofenesico.

Esaminando i prodotti della reazione dell'acido nitrico sull' acido detto *acido fenisico*, Laurent trovò che, in questo fenomeno, l' acido nitrico concentrato si scompone con molta violenza, e che coobandosi molte volte dà un corpo cristallino, e che l' acido ne deposita anche una piccola quantità raffreddandolo. Lavasi questo corpo con acqua, e si discioglie nell'alcool per farlo di nuovo cristallizzare. Laurent lo chiama clorofenile. Cristallizza in aghi irregolari. È senza odore, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool ed etere, fusibilissimo, sublimabile in isquame, leggiere brillanti e gialle; ma questo colore è la conseguenza d' una parziale scomposizione. L'analisi ha data la composizione seguente:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	37,2	8	37,3
Idrogeno	1,9	6	2,2
Ossigeno	6,6	1	6,3
Cloro	54,3	4	54,2

Sembra risultare di :



1 at. d'un ossido organico	$= 6C + 6H + O$
2 at. di cloruro di carbonio	$= 2C \qquad\qquad + 4Cl$
	$= 8C + 6H + O + 4Cl$

Laurent l'esprime con la formola $C^8H^6Cl^4 + H^2O$.
Non è probabile che vi si trova dell' acqua combinata.

Gas del carbon fossile. Tutto il mondo sa che il gas che si produce distillando il carbon fossile è adoperato per l'illuminazione in molte città d'Europa. Tutte le specie di carbon fossile non sono ugualmente buone a questa operazione; ve ne ha di quelle che ne dan più di altre. In generale quanto più il carbon fossile è abbondante in carbonio, meno dà di gas. La specie conosciuto col nome di cannel-coal ne somministra più. In Inghilterra si ammette generalmente che un quintale di carbon-fossile somministra mille piedi cubici inglesi di gas; ma questa valutazione è troppo esagerata, poiche raramente se ne ottengono 900 piedi cubici per quintale, o di 4 piedi e 1/2 per libbra, e spesso il carbon fossile ne dà anche meno. La mescolanza gassosa che si ottiene è composta di gas oliofacente, gas carburo tetraidrico, di gas ossido carbonico, di gas idrogeno, d'una certa quantità di vapore d'olio pirogenato, volatilissimo, che non si condensa alla pressione ordinaria, e che contribuisce considerabilmente ad aumentare la forza illuminante del gas; finalmente trovasi anche in questa mescolanza, piccola quantità di gas solfido idrico, di gas acido carbonico, e di gas nitrogeno. Nel cominciare dell' operazione, il gas contiene molto gas oliofacente, e molto vapore di olio pirogenato; la proporzione di questi due corpi si diminuisce di guisa che verso la fine il gas idrogeno, ed il gas ossido carbonico predominano nella mescolanza. — Henry ha trovato che il gas proveniente da una fabbrica a Londra, dove si preparava con del wigan-cannel, aveva un' ora dopo il cominciamento dell' operazione una densità di 0,620 a 0,650, e che il cloro ne condensava 12 a 13 per cento; i corpi condensati consistevano in gas oliofacente e in vapori di pirelaina, e vi rimaneva in seguito un gas la cui densità era di 0,527 a 0,575 (1). Prima dell' aggiunta del cloro, la mescolanza gassosa esigeva, per la sua combustione, da 1,94 a 2,17 del suo volume di gas ossigeno, e produceva da 1,06 a 128 di gas acido carbonico. Ma dopo l' azione del cloro la mescolanza non assorbì che da 1,50 a 1,78 di gas ossigeno, e produceva da 0,80 a 0,92 di acido carbonico. Facendo la stessa sperienza, quando l' operazione era durata già 5 ore, Henry trovò che il peso specifico del gas era di 0,5; il cloro ne condensava 7 per cento, e richiedeva per bruciare compiutamente 1,66 del suo volume di gas ossigeno, e dava 0,93 d' acido carbonico. 10 ore dopo il principio della distillazione il gas aveva una densità di 0,345; non provava niuna diminuzione di volume

(1) Fyse assicura aver trovato che il cloro produce col gas del carbon fossile di buonissima qualità una condensazione di 17 per cento.

con l'azione del cloro, e richiedeva per la sua combustione compiuta 0,78 parti d'ossigeno, e dava 0,30 di gas acido carbonico. Questo gas bruciava con fiamma azzurra, non risplendente, e conteneva circa 0,60 del suo volume di gas idrogeno puro; il rimanente era composto di gas ossido carbonico, di gas carburo tetraidrico, e di gas nitrogeno. — Per impiegare il gas all'illuminazione, bisogna prima privarlo del gas solfido idrico, del carbonato ammonico, e dell'olio empireumatico o del catrame; per effettuarsi questa purificazione, si conduce, con cilindri lunghissimi in serbatoi differenti, dove deposita una parte di questo corpo, poi si fa arrivare in un latte di calce col quale viene agitato con ordigno conveniente, oppure si fa attraversare dell'idrato calcico secco, che è stato mescolato con del fieno o del musco per impedire che la calce non si ammucchia troppo fortemente ond'essere permeabile al gas.

Prodotti della distillazione secca dell'ozokerite.

Malaguti ha esaminato i prodotti della distillazione della specie di sevo di montagna che ha ricevuto il nome d'*ozokerite*. 100 parti d'ozokerite gli hanno dato.

Gas	10,34
Olii pirogenati	74,01
Grasso solido	12,55
Carbonio	3,10

Per separare le sostanze che compongono il prodotto della distillazione, Malaguti ha trattato questo con gran quantità d'etere, che ha lasciato un grasso brunastro analogo alla cera. La soluzione eterea, distillata a metà ed abbandonata al raffreddamento, ha depositato una maggior quantità di questo grasso; la soluzione rimasta ne da una nuova quantità coll'evaporazione spontanea, ed in fine vi è rimasto un olio bruno rosso, chiaro, puzzolente, che a poco a poco perde il suo cattivo odore in contatto dell'aria. Quest'olio contiene tanto di paraffina che si rapprende in massa tra 8° e 12°. Può lasciarsi assorbire l'olio con la carta, e purificare in prosieguo la paraffina che resta, sciogliendola nell'alcool e facendola di nuovo cristallizzare. L'olio che si estrae dalla carta con l'etere contiene due specie di olii pirogenati, di cui gli uni sono distruttibili, e gli altri indifferenti, e che si possono separare agitando la mescolanza con l'acido solforico; i primi si sciolgono ed anneriscono l'acido, i secondi s'innalzano alla superficie in dove formano uno strato oleoso senza colore. Si può separare da questi una più abbondante quantità di paraffina sottoponendoli ad una bassa temperatura. Prima di questa separazione l'olio è bruno rosso veduto per rifrazione, e verderognolo per riflessione. Il colore dell'ozokerite dà egualmente una gradazione di colore verdognolo.

Si può privare la materia analoga alla cera dall'olio bruno che contiene, e forse da una pirctina, sciogliendola nell'etere, e lasciandola depositare in questo veicolo. Con questo mezzo diviene senza

colore, e più fusibile. Prima del trattamento con l'etere si fonde fra i 75 e 77 in un liquido bruno rosso; ma quando si è purificata compiutamente e divenuta senza colore, fondesi fra i 56 e 57 in un liquido senza colore, poi si congela, col raffreddamento, in massa traslucida, a frattura fibrosa, e simile, in quanto all'aspetto, allo spermaceto. Il suo peso specifico è di 0, 904 a 17°. Queste proprietà la distinguono chiaramente dalla paraffina, che è più fusibile e più pesante. L'alcool freddo la scioglie difficilmente, ma l'alcool bollente ed anidro la scioglie con più facilità; con raffreddamento di questa soluzione cristallizza in foglie che danno un splendore d'argento disseccandosi. È poco solubile nell'etere freddo, ma all'ebollizione questo veicolo la scioglie un po' meglio; la soluzione la deposita in fiocchi bianchi col raffreddarsi. Può essere distillata a 300°, ma offre in questo caso una scomposizione parziale dando gli stessi prodotti dell'ozokerite. Secondo l'analisi è composta di 86 di carbonio e 14 d'idrogeno $= CH^2$. Questa composizione essendo la stessa di quella dell'ozokerite e della paraffina, è evidente che gli altri prodotti della distillazione debbono essere egualmente delle modificazioni polimeriche di CH^2.

Prodotti della distillazione dello scisto alluminoso (ampelite di Brongniart).

Si è notato che, tra le pirealine ottenute con la distillazione dei differenti scisti alluminosi, si rinviene della paraffina e del creosoto. Manchiamo non per tanto di una ricerca realmente profonda su questa materia. Laurent ha fatto qualche esperienza sulle pirealine che si ottengono in queste circostanze. Il loro punto d'ebolizione varia fra 80° e 300°. Per mezzo di una distillazione frazionaria Laurent le ha scomposte in olii d'ineguale volatilità senza averne ottenuto uno del quale il punto d'ebollizione fosse determinato. L'olio che era passato fra 80° e 85° e che era stato trattato, secondo il metodo di Reichenbach, prima con l'acido solforico ed in prosieguo con l'idrato potassico aveva qualche analogia con il petrolio, un peso specifico di 0,714, non depositava alcuna materia solida a — 20, si scioglieva con difficoltà nell'alcool, ma facilmente nell'etere, non era attaccato nè dagli acidi, anche dall'acido nitrico stesso, nè dall'idrato potassico ed aveva per formola CH^2. Quello che erasi sviluppato da 85° sino a 125 rassomigliava molto con quest'olio. Il prodotto ottenuto a 169 rassomigliava all'eupione, come si ottiene, secondo il metodo di Reichenbach, adoperato con le pirealine di legno, e si componeva di 86,6 di carbonio e di 14,5 d'idrogeno.

Quando distillasi con l'acido solforico concentrato l'olio che si ottiene tra i punti d'ebollizione 120°, e 125°, passa con l'acido un olio più leggiero dell'acqua, e rimane nella storta un olio che va al fondo dell'acqua. Quest'ultimo non è stato esaminato. L'altro bolle fra 120 e 121; dopo essere stato trattato con l'acido solforico e l'idrato potassico, è senza colore, poco odoroso, ed ha un peso specifico di 0,753. Non è attaccato dagli acidi, nè disciogliesi punto nell'alcool, ma facilmente nell'etere. Vi si rinvengono 82,2 di carbonio e 13,6 d'idro-

geno, composizione che non può conciliarsi con le proporzioni determinate, e cade fra $C^{20} H^{40}$ e $C^{20} H^{38}$. Quindi è probabile che quest'olio sia ancora una mescolanza; sebbene offrisse un punto d'ebollizione fisso. — La mescolanza di tutti gli ulii, i cui punti d'ebollizione variano fra 80° e 350, è stata trovata composta di 86,5 di carbonio, e 13,5 d'idrogeno.

L'acido *ampelico* (*d' ampelite* scisto alluminoso) è un corpo acido che Laurent ha ottenuto in piccola quantità, aggiungendo dell'acido nitrico concentrato agli olii che si svulgono al di sotto di 150°, distillando la mescolanza fino a quando gran parte di acido fosse passata, versando in seguito il liquore della storta, in una coppa, ed evaporandolo dippiù. In questo modo l'acido ampelico depositasi in fiocchi bianchi, che si lavano con acqua e si sublimano. Quest'acido è senza colore,senza odore,insolubile nell'acqua fredda, e poco solubile nell'acqua bollente, solubilissimo nell'alcool ed etere, si fonde al di sopra di 260, e sublimasi in aghi riconoscibili col microscopio: veduto ad occhio nudo il sublimato sembra polveroso; debolmente arrossa la carta di tornasole, sciogliesi nell'acido solforico concentrato a caldo, e si precipita di nuovo coll'acqua. Allorquando si butta sulla bracia se ne sublima una parte e se ne scompone un'altra svolgendo odore delle sostanze azotate prodotte con l'acido nitrico. Non è stato analizzato. Con gli alcali forma sali solubilissimi. L'acido si precipita con acidi più forti anche quando le soluzioni sono allungatissime.

Laurent dà il nome di *ampelina* ad un'altra sostanza che si ottiene trattando gli olii che si svolgono fra 200° e 280°. coo una piccola quantità d'idrato potassico sciolto nell'acqua; si lascia reagire il tutto per 24 ore agitandolo di tempo in tempo. Prima di sottoporre il prodotto oleoso a questo trattamento è mestieri agitarlo con acido solforico e lavarlo con acqua. L'olio diminuisce di volume e si porta alla superficie della lisciva potassica. L'acido solforico separa dalla soluzione potassica un olio, che si decanta con precauzione. La maggior parte di quest'olio è solubile in 20 parti d'acqua in peso; vi resta uno degli olii pirogenati. La soluzione acquosa contiene l'ampelina, che può precipitarsi con l'acido solforico, come coo molti altri acidi ed anche con i sali, poichè é poco o niente solubile in un acqua che contiene degli acidi o dei sali, anzi il carbooato d'un alcali. Quest'olio, di cui non si è indicato nè il sapore nè l'odore é giallognolo, nè si solidifica a 20° e si scioglie nell'alcool, e nell'etere. Trattato alla distillazione si scompooe, dà un olio senza colore e lascia del carbone. L'acido nitrico la scompooe con violenza; si ottiene dell'acido ossalico ed una sustanza bruoa e viscosa. Secondo Laurent ha dell'analogia col creosoto. È probabilmente una mescolanza di molte pirelaine elettro-negative, suscettive d'unirsi alla potassa.

Prodotti della distillazione degli olii grassi.

Nella distillazione degl'olii grassi, le di generalità sono state di già esposte nel volume VI, si producono delle pirelaine in quantità. Queste pirelaine sono accompagnate da una sostanza che eccita il naso e gli occhi al più alto grado, precisamente come ciò si osser-

va con l'aldeide; ma l'odore di questa sostanza differisce intieramente da quella dell'aldeide. Brande ha cercato isolarla e la chiama *acroleina* da *acris* acre, e *oleum* olio. Egli mi ha mandato una porzione di quest'acroleina. Il suo odore eccitante avendomi fatto pensare di un subito all'aldeide, io l'ho trattata con l'ammoniaca caustica, ed ho agitato la mescolanza. All'istante istesso l'odor è svanito, e si è separato un olio senza colore d'un odore privo di qualunque acredine, ed una piccola quantità di una sostanza solida bianca; la sostanza eccitante si è combinata con l'ammoniaca, dalla quale potevasi di nuovo separare mercè un acido, che riproduceva l'odore acre, senza operare precipitazione. Io ho situata la soluzione ammoniacale sull'acido solforico in una campana d'evaporazione; quivi si è ridotta in un liquore di consistenza sciropposo, e sembrava essere un prodotto più ossidato e nel quale l'aggiunta di un acido libero non sviluppava traccia dell'odore piccante. Sembra risultare da queste sperienze, che l'acroleina è un corpo analogo all'aldeide, e che nella sua combinazione con l'ammoniaca si ossida e s'altera col contatto dell'aria atmosferica. Sarebbe importante per la teorica che si esaminasse più da vicino questo corpo che forse è rispetto a uno degli acidi vegetali conosciuti, per esempio l'acido succinico o l'acido formico, quello che è l'aldeide rispetto all'acido acetico.

Hess ha trovato che le pirelaine, che si ottengono con la distillazione degli olii grassi, sono di due generi. Le pirelaine del primo genere sono facilmente distrutte con i corpi ossidanti, come dall'aria che le resinifica, l'acido solforico, l'acido nitrico, il solfato ferrico, ec. Gli olii dell'altro genere sono indifferenti ed i reagenti ossidanti non gli alterano poco. Si possono distinguere con gli epiteti di *distruttibili* ed *indifferenti*. Quest'ultime si producono sopratutto nel cominciamento, e le prime verso la fine della distillazione. L'uno e l'altro genere comprendono gli olii volatili che hanno de' punti d'ebollizione e dei pesi specifici differenti e che sono mescolati in tal modo che la loro volatilità ineguale non permette separarli con certezza. Secondo Hess tutti questi olii sono composti di due volte tanto di atomi d'idrogeno che di carbonio, vale a dire, che hanno la stessa composizione su 100 parti, come il gas oliofacente. Le differenze nelle loro proprietà dipendono per conseguenza dalla maniera differente con cui i loro atomi sono situati, ne può spiegarsi altrimenti la facilità con la quale molti di questi olii sono scomposti con reagenti che non esercitano azione alcuna sugli altri. In quanto alla differenza della volatilità e del peso specifico che presentano, risulta probabilmente dall'ineguaglianza dei loro pesi atomistici, vale a dire, dal numero più o meno grande d'atomi semplici che constituiscono l'atomo composto.

Faraday ha avuto prima di Hess, un'occasione d'esaminare le pirelaine le più volatili che si formano con la distillazione secca dagli olii grassi, ed ha fatto quest'esame con una perfezione ed esattezza tale, che può riguardarsi come un capolavoro.

Quando si tenta comprimere il gas in un serbatoio portatile di dove si fa colare per bruciarlo, tentativo non senza successo, si trovò che una gran parte del fluido gassoso si condensò. Faraday ha fatto, su tal riguardo, un esperimento di cui ne espongo i risultamenti.

Si fa entrare il gas in un serbatoio, nel quale prova una pressione di 30 atmosfere; da questo si fa passare in serbatoi portatili che servono ad alimentare le lampane a gas; 1000 piedi cubici inglesi di gas danno circa 231 pollici cubici di questo liquore condensato. È qualche volta senza colore, qualche volta torbida, gialla o bruna, vista per trasparenza, e verde alla luce riflessa. Ha lo stesso odore del gas, si volatilizza rapidamente, ed entra in ebollizione quando innalzasi la temperatura di qualche grado. Quando versasi fa effervescenza come il vino di sciampagna, ed abbandona un elemento volatilissimo, precedentemente condensato. Ma può essere conservata in un vaso di vetro con turaccio di vetro, senza timore d' esplosione, ancorchè il vaso fosse di vetro sottile. Il suo peso specifico e di 0,821. A — 18° non si solidifica. Non è solubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcool, nell' etere, negli olii grassi e negli olii volatili. Non reagisce sui colori vegetali, nè si combina con gli alcali, che non ne sono alterati. L' acido idroclorico egualmente non vi ha azione alcuna; trattata con l'acido nitrico dà dell' acido idrocianico; l' acido solforico vi ha molta affinità e vi si combina senza sviluppare la più piccola porzione di gas acido solforoso. Questo liquore è una mescolanza di più pirelaine che hanno molta analogia fra loro, sia nel bruciare con facilità, e nello spargere una fiamma brillante e fuligginosa, sia anche per le loro proprietà esteriori; si possono intanto separare le une dalle altre, sebbene incompiutamente, profittando della differenza che esiste nella loro volatilità. Se raccogliesi il liquore in un vaso distillatorio provveduto del suo recipiente, al momento che scola dal serbatoio sotto una pressione di 20 a 30 atmosfere, che si raffreddi fino a 18°, e si distilla al calore della mano, una parte del liquore raccolto si volatilizza, a questa temperatura, e si condensa nel recipiente raffreddato. Se l' ordigno comunica con un cannello conduttore, coll' apparato a mercurio, se ne ottiene una porzione insignificante sotto forma di gas. Se riscaldasi questo liquore a bagno-maria fino 15,5 entra in ebollizione, e finchè bolle il punto d' ebollizione si innalza continuamente in modo che giunge a 38° prima che un decimo del liquore siasi distillato. Monta in seguito di nuovo; ed arriva 120° prima che il tutto siasi distillato. Durante questo sperimento il punto d'ebollizione si è mantenuto per più lungo tempo tra 80° e 87°. e questa circostanza fece nascere la speranza che il prodotto della distillazione che si era volatilizzato a questa temperatura poteva contenere una combinazione determinata. In fine Faraday riuscì, con la sua perseveranza ad isolare le tre combinazioni particolari.

1° *Tryle*, C^3H^3. (Faraday chiama questo corpo *bicarburo d'idrogeno*). Si ottiene questa sostanza raccogliendo separatamente il prodotto, che distilla a circa 85°, e raffreddandolo fino a 18°. Si formano in questo caso, nel recipiente dei cristalli (il prodotto della distillazione ad 80° si solidifica per metà, mentre che quello che era distillato a 88° diviene compiutamente solido); e si comprime la massa consolidata con un cannello di vetro, e si decanta il liquore. Fece fondere la massa una seconda volta, la raffreddò di nuovo e la compresse nella carta sugante, subito la chiuse in un vaso di vetro, quindi con l' aiuto di una strettoio di Bramah, egualmante raffreddato,

e giunse così a separare la parte fissata dalla parte ancora fluida col medesimo metodo, adoperato per separare la stearina degli olii dall'elaina. Il corpo così ottenuto è liquido al di sopra di 0°, il suo odore ricorda quello del gas che lo teneva sospeso, e nello stesso tempo quello delle mandorle amare. Il suo peso specifico è di 0,85 alla temperatura di 15°. A 0° diventa solido, ma non entra in fusione che a 5°,5. Nel momento che si consolida, il suo volume si ristringe di 1/9; allo stato solido ha una densità di 0,956. In questa stessa forma è bianco o trasparente quasi così duro come lo zucchero, fragile e polveroso. All'aria si volatilizza senza lasciar residuo; riscaldato in un vaso di vetro, entra in ebollizione a 85°,5, La densità del suo gas, ridotta alla temperatura di 15,6 è 2,752. Non conduce l'elettricità. È poco solubile in acqua, ma si scioglie facilmente ed in gran quantità nell'alcoole, l'etere, gli olii grassi, e gli olii volatili. La soluzione alcoolica è precipitata dall'acqua. Brucia con fiamma lucente, spandente molto fumo; si evapora in sufficiente quantità nel gas ossigeno per communicargli la proprietà di detonare coll'avvicinarsi di un corpo in combustione. Quando si fa passare a traverso una canna incandescente, deposita del carbone, e si trasforma in gas carburo d'idrogeno. Esposto ai raggi diretti del sole assorbe del gas cloro, e da origine al gas acido idroclorico e a due composti di cloro, di cui uno è solido, l'altro liquido, e che Faraday non ha esaminati. Questo corpo scioglie il iodo in piccola quantità, colorandosi in rosso, e senza soffrire alterazione. Il potassio non vi agisce ad una temperatura di 85,5, gli alcali caustici egualmente non vi hanno azione, come anche i carbonati alcalini. L'acido nitrico l'attacca colorandosi in rosso. La porzione non disciolta dal liquore prende nel consolidarsi un bel color rosso, ma quando si fonde diviene scolorita, nè si altera con la lavanda. L'azione che esercita l'acido solforico su questa sostanza è notevolissima. L'acido vi si combina senza scomporsi, svolgesi poco calore, l'acido diviene d'un giallo chiaro e la combinazione che si è formata, e che è senza colore, galleggia alla superficie del liquido. Questa combinazione non è alterata dall'acqua, o da nuove porzioni di acido solforico; ha 1° rapprendesi in massa cristallina bianca, dendritica. È solubile nell'alcool, e quando versasi in questa soluzione una certa quantità d'acqua formasi un precipitato che si ridiscioglie in più gran quantità di questo liquido. Questa combinazione è più leggiera dell'acqua.

Analizzando questo carburo d'idrogeno, Faraday lo trovò composto d'una parte, in peso, di gas idrogeno, e di 11, 44 parti di carbonio, ciocchè si avvicina tanto, quanto si poteva attendere, alla formola data di sopra. Intanto la sua composizione non lasciasi esprimere con una formola tanto semplice. Il suo vapore richiede 7,5 volte il suo volume di gas ossigeno per bruciare compiutamente 6 volumi di questo gas danno origine ad acido carbonico, e 1, 5 volume produce dell'acqua. Questo gas paragonato ad 1 volume eguale di gas idrogeno contiene 3 volumi di gas idrogeno e 3 volumi di vapore di carbonio condensato in 1 volume. Se si parte da questo dato per calcolare la sua densità trovasi essere di 2,735. (Secondo il calcolo di Faraday essa è di 2,6832, vale a dire 39 volte più grande di

quella del gas idrogeno, supponendo che l'atomo di carbonio pesa esattamente 6 volte tanto che l'atomo doppio d'idrogeno.)

Il liquido che resta quando la combinazione precedente si è solidificata con l'azione del freddo non può essere portato allo stato solido. Il suo punto d'ebollizione era costantemente di 85°,5, e la sua densità era di 0,86 alla temperatura di 15°,6. La densità del vapore era di 2,9756 a 3,027. (Secondo Faraday, era da 43,25 o 44 volte più grande di quella dell'idrogeno). L'acido solforico attacca questa sostanza più fortemente della precedente; l'acido prende una tinta fosca, e diviene denso; si svolge calore, e separasi un liquido giallo, trasparente. Secondo l'analisi è composto di una parte d'idrogeno (in peso) e di 8,764 di carbonio. Questa proporzione si avvicina a 2C+3H. Ma non gli si può attribuire questa composizione avendo riguardo al suo peso specifico. Se fosse formato di 3 volumi di vapore di carbonio, e di 5 volumi di gas idrogeno condensati in 1 volume, il suo peso specifico sarebbe 2,9724, e si accorderebbe molto con quello che Faraday ha trovato con l'esperienza. Ma secondo l'analisi è formato di 89,75 di carbonio, e di 10,25 d'idrogeno, mentre che la formola C^3H^5 dà 88 di carbonio e 12 d'idrogeno. La maniera di comportarsi con l'acido solforico prova che è composto di due liquidi riuniti in mescolanza; uno di questi liquori annerisce l'acido, l'altro vi si combina, e si separa. Tutta la difficoltà sorebbe stata tolta con l'analisi di questa combinazione.

2° *Ditetrile*, C^4H^4. Il liquore distillato al calore della mano e condensato a — 18° è sì volatile che entra in ebollizione al di sopra di 0°, e prende la forma gassosa a questa temperatura, ed a tutte le temperature più elevate. Il suo vapore pesa da 27 a 28 volte che il gas idrogeno, vale a dire, che la sua densità varia da 1,858, a 1926. Introducendo un peso conosciuto di questo corpo in un cannello graduato, che subito vien chiuso ermeticamente, abbandonandolo a sè stesso nell'aria la cui temperatura sia di 12°, e paragonandolo con lo spazio che occupa un simile peso d'acqua, si accerta che a questa temperatura la sua densità deve essere di 0,627, e che era per consequenza il più leggiero di tutt' i corpi non gazeiformi. Il suo vapore è assorbito in piccola quantità dall'acqua, ed in quantità abbastanza grande dall'alcool; quando versasi dell'acqua in quest'ultima soluzione, il carburo di-idrico si separa dall'alcool, ma siccome entra in un tratto in ebollizione, si sviluppa con effervescenza. La soluzione alcoolica ha sapore particolare e non arrossa la carta di tornasole. L'olio di ulive discioglie 6 volte il suo volume di questo gas; la potassa, e l'acido idroclorico non vi esercitano azione alcuna. L'acido solforico ne assorbe 100 volte il suo volume, riscaldandosi fortemente e colorandosi in fosco; ma non isvolge acido solforoso, e quando vi si versa dell'acqua s'intorbida senza sprigionare gas. Formasi in questa circostanza, una combinazione permanente dell'acido col carbonio e l'idrogeno, questo novello acido entra in combinazione con le basi, e dà in questo modo origine a sali particolari.

Un volume di questo gas richiedette, per la sua compiuta combustione, 6 volumi di gas ossigeno, e diede 4 volumi di gas acido carbonico, 2 volumi di gas ossigeno erano dunque stati assorbiti dal-

l' idrogeno (1) Ne segue che 2 volumi di carbonio e 4 volumi di gas idrogeno si sono condensati in un solo volume la cui densità è di 1,9608. Qui presentasi una circostanza da notarsi: questo corpo è composto di C^4H^8, vale a dire esattamente come il gas oliofacente, ma che contiene nello stesso volume un numero doppio di atomi semplici; donde risulta che la sua densità è doppia di quella del gas oliofacente, di modo che è un *carburo* di-idrico bi-atomico. Siccome questa identità di composizione fa presumere che il cloro deve esercitare su questi corpi la stessa azione del gas oliofacente, Faraday ha uniti questi due gas. Si sono combinati con isviluppo di calore, ed a volumi eguali, danno origine ad un liquido senza colore, limpido, etereo, d'un sapore persistente, dapprima leggiermente dolcigno, quindi amaro ed aromatico. Questo liquore va al fondo dell'acqua. Non può dunque essere identico all' etere perclorato, poichè ciascun atomo di cloro vi si trova combinato con una quantità di carbonio e d' idrogeno doppia di quella che entra nella combinazione di quest' etere. Esposto all' azione simultanea dei raggi solari e del gas cloro svolge lentamente del gas acido idroclorico, e produce una combinazione tripla di cloro di carbonio e d' idrogeno, che è viscosa, ma non produce punto cloruro di carbonio. Composizione

	Atomi.	Centesimi.
Carbonio	4	38,299
Idrogeno	8	6,253
Cloro	2	55,448

$= C4\ H^8 + 2Cl$. Peso atomistico $= 798,322$. Noi abbiamo ora una serie di cloruri eterei, cioè:

Il cloruro d' elaile	$= C^2\ H4\ Cl^2$
Il cloruro di metile	$= C^2\ H^6\ Cl^2$
Il cloruro di ditetrile	$= C4\ H^8\ Cl^2$
Il cloruro d' etile	$= C^4\ H^{10}Cl^2$

egli è certo che questa serie vie via s' aumenterà.

Faraday determinò, con un'esperienza ingegnosissima, che il più volatile dei corpi che ottiensi simultaneamente al gas oliofacente della distillazione distruttiva degli olii grassi, non ha una tensione superiore a quattro atmosfere alla temperatura di 15°,6, e che tra questo corpo volatile, ed il gas oliofacente che non può essere condensato, non vi esiste corpo di una volatilità intermedia.

Per aver almeno una conoscenza comparativa della composizione

(1) Faraday è giunto al risultamento seguente.

1,1 parte di gas e
6,3 d' ossigeno hanno dato
4,2 di gas acido carbonico.

La diminuzione del volume prodotta con la combustione mercè la scintilla elettrica è $= 3 : 1$.

degli olii che si volatilizzano a temperature differenti, durante la distillazione del liquore che si condensa nei serbatoi destinati a ricevere i gas dell' olio Faraday sperimentò nel modo seguente. Fece passare questi liquidi allo stato di vapore sull' ossido rameico riscaldato al rosso, e paragonò le quantità d' acido carbonico, e d' acqua che avea ottenuto. Siccome questi olii non potevansi riguardare come combinazioni particolari, e che ciascuno di essi consisteva in una mescolanza almeno di due olii, e forse di molti, i risultamenti così ottenuti non potevano condurre a proporzioni stabili: ma hanno fatto almeno conoscere i limiti nei quali si mantengono le combinazioni. Lo specchietto seguente esprime questa relazione.

Punto di ebollizione.	Peso del gas idrogeno.	Peso del carbonio.
60	1	7,58
65,5	1	8,38
71,0	1	7,90
80,0	1.	8,25
87,8	1	8,76
93,3	1	9,17
98,9	1	8,91
104,4	1	8,46

Col tempo, l' uso di questi olii può divenire considerabilissimo. È evidente che contribuiscono alla forza illuminante del gas non compresso, ed allorquando si depositano nel gas compresso, ne risulta una vera perdita. L' aria nella quale si fa bruciare una lampana sino a quando tutto l' ossigeno sia consumato, e nella quale si fa in seguito evaporare una porzione dell' olio meno volatile, brucia con fiamma chiara e lucente quando si fa uscire per una apertura larga e si accende. Il gas carburo tetraidrico (CH^4), che brucia con fiamma azzurra non lucente dà in prosieguo una fiamma brillantissima quando mettesi a contatto di quest' olio. È dunque importante per determinare quanto un gas contiene di vapore d' olio. L' acido solforico dà risultamenti più esatti; e vero che assorbe anche del gas oliofacente, e secondo Faraday, ne prende anche fino a sette volte il suo volume, ma questa reazione si opera lentamente, e quando questo gas è mescolato con altri, l' assorbimento è appena sensibile nello spazio di qualche ora, mentre che questo stesso tempo è sufficiente alla condensazione compiuta del gas coercibile. Operandosi sul mercurio ed impiegando circa 6 per cento del volume di gas acido solforico concentrato, Faraday ha trovato che il gas ordinario ottenuto con la distillazione di un olio grasso, contiene quasi il 22,5 per cento di vapori di pirelaina, e che il gas compresso che ha perduto una parte di questo vapore in seguito della pressione che prova, ne contiene 18, ed il gas del carbon fossile 3,25 per cento. Può anche adoperarsi l'olio d' ulive, che si agita prima d' ogni altra cosa col gas oliofacente, e che introducesi in seguito nella mescolanza gassosa. Condensa presso a poco sei volte il suo volume di vapore della combinazione la più volatile, ed una quantità maggiore delle altre.— Inoltre questi olii pirogenati volatili sono eccellenti solventi del caoutchouc, e sotto questo rispetto superano tutti gli altri.

Differenti pirelaine di questa specie sono adoperate nelle farmacie. Tali sono, per esempio, gli olii di mattone, e di cera.

1°. *Olio di mattone (oleum lateritium, oleum philosophorum).* Si dà questo nome ad un olio empireumatico che preparasi con l'olio di ulive immergendovi dei pezzi di mattoni riscaldati al rosso; quando i pori del mattone si sono riempiti d'olio, tolgonsi questi pezzi, e s'introducono in una storta di ghisa, e si distillano. Si opera in questo modo per non far passare l'olio bollente in forma di spuma nel recipiente, lo che è impossibile di evitare quando distillasi l'olio solo ad un forte calore. L'olio empireumatico così ottenuto è di un bruno fosco, alquanto denso, e d'odore dispiacevole. Con la distillazione con acqua si ottiene una pirelaina fluidissima e senza colore. L'olio non rettificato si adopera nell'arte veterinaria. Buchner assicura che l'olio rettificato è velenoso.

2°. *Olio di cera (oleum cerae).* Per ottenersi quest'olio si mescola della cera gialla fusa, con un peso uguale di calce viva in polvere fina; si fanno delle palline con questa massa, e si distillano in una storta di ferro. Durante la distillazione si ottiene dapprima una acqua acidola accompagnata con un olio giallo fluido, quindi passa, invece d'una resina pirogenata, un olio butirroso. Si distilla la mescolanza con questi olii a varie riprese sino a che l'olio che si volatilizza conserva della fluidità col raffreddamento. È uno degli olii meno alterabili. È poco solubile nello spirito di vino, e si scioglie un po' meglio nell'alcool anidro, che ne precipita dell'acido margarico, e secondo Liebig anche della paraffina in fiocchi bianchi che infin divengano cristallini. Se sciogliesi l'olio pirogenato nell'alcool caldo in modo da saturar quest'ultimo, e si fa lentamente raffreddare la soluzione, deposita dell'acido margarico in pagliuole brillanti lamellose, grasse al tatto, come il bianco di balena, e che non hanno odore, lavate convenevolmente. Entrano in fusione a 58°.

Acido sebacico. Questo nome era stato dato a differenti prodotti ottenuti con la distillazione degli olii e dei grassi, ma che non si tardò molto a far vedere altro non essere che acido acetico impuro. L. Crell è il primo che ha fatto menzione d'un acido sebacico. Thenard dimostrò che si produce in questa operazione un acido particolare che per lo innanzi non era stato compreso sotto il nome d'acido sebacico, ma che egli così lo chiamava. Si ottiene quest'acido facendo bollire gli acidi grassi ottenuti con la distillazione del sevo con acqua, nella quale era solubile.

Secondo i miei sperimenti la miglior maniera per ottenerlo consiste in trattare dapprima il prodotto della distillazione di un olio grasso con acqua, per privarlo dell'acido acetico, e farlo bollire in prosieguo con acqua e carbonato calcico in polvere grossolana. Se il carbonato è in polvere fina, gli acidi grassi distillati lo scompongono, la mescolanza si trasforma in una sola massa mucillaginosa composta di bimargarato, e di biolcato calcico, che assorbisce tutto il liquore. L'acido sebacico che è più potente dell'acido carbonico espelle a poco a poco quest'ultimo dal carbonato grossolanamente polverizzato, ed il sebato calcico si scioglie nel liquido. Intanto la combinazione della acido con la calce non si produce se non coll'ebollizione prolungata.

Dopo aver filtrata la soluzione, si priva di ogni odore empireumatico, trattandola col carbone di betulla che si è preventivamente riscaldato al rosso in un fuoco aperto, poi precipitasi l'acido coll'acido nitrico. L'acido precipitato si raccoglie sur un filtro, si lava con un poco d'acqua fredda e si scioglie nell'acqua bollente, che lo scioglie in ogni proporzione. Col raffreddamento il liquido si rapprende in massa, mentre si riempie di cristalli d'acido sebacico: si comprimono questi per privarli dell'acqua madre, che contiene pochissimo acido in soluzione. L'acido è ancora un poco colorato; egli è perciò necessario di sublimarlo; ciò che devesi fare prendendo presso a poco le precauzioni indicate a proposito dell'acido benzoico. Una parte del sublimato è polverosa, un'altra in pagliuole. In questa operazione può accadere che una piccola quantità di acido si scompone, lasciando un leggiero residuo di carbone. Purificato convenevenevolmente, l'acido è senza colore, voluminoso, leggiero come una piuma, e dotato di odore debolmente empireumatico: il suo sapore è piccante, ma di un'acidità non particolare; arrossisce la carta di tornasole, fondesi in un liquido senza colore e si coagula in seguito in massa cristallina; si sublima facilmente, è molto poco solubile nell'acqua fredda, ma si scioglie in ogni proporzione nell'acqua bollente dalla quale cristallizza in aghi. È solubilissimo nell'alcoole, l'etere e gli olii grassi e volatili, nè è scomposto con l'acido nitrico bollente. Allo stato libero, come in combinazione, rassomiglia nelle sue proprietà all'acido benzoico, di modo che, nel tempo che l'ho esaminato, or sono 32 anni, credeva di essere in dritto di considerarlo come acido benzoico mascherato da un prodotto della distillazione secca. Distinguesi essenzialmente dell'acido benzoico: 1° perchè la sua soluzione nell'acqua calda precipita le soluzioni di nitrato mercuroso ed argentico, ciò che non succede con l'acido benzoico; 2° poichè cristallizza difficilmente con la sublimazione, e che nel caso che avviene una cristallizzazione, non dà che pagliuole fine, mentre che l'acido benzoico cristallizza al contrario con molta facilità. La prima di queste differenze dipende evidentemente dalla presenza di una sostanza straniera, in effetto, quando saturasi l'acido sebacico col carbonato potassico, e trattasi il sale anidro coll'alcool assoluto la maggior parte del sale sciogliesi, ma vi rimane una parte indisciolta. L'acido del primo sale non ha la proprietà, essendo sciolto nell'acqua, di precipitare le soluzioni di argento e di mercurio, ma l'acido dell'ultimo sale la possiede. Sembra risultare da che l'acido sebacico è mescolanza di due acidi; ma gli sperimenti dovranno essere ripetuti, prima di farsi lecito dire qualche cosa di certo a questo proposito. Senza aver riguardo a ciò che l'acido sebacico può dividersi in due acidi differenti, quando trattasi il sebato potassico coll'alcool assoluto, Dumas ha analizzato l'acido cristalizzato, e l'ha trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	60,28	10	59,8
Idrogeno	9,21	18	8 8
Ossigeno.	30,51	4	31,4

Ma l'analisi del sale argentico gli ha fatto trovare che l'acido cristallizzato contiene 1 atomo d'acqua che è eliminato dall'ossido argentico. Dietro ciò l'acido ha per formola $C^{10}H^{16} + 3O$, e contiene:

	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	10	65,656
Idrogeno	16	8,575
Ossigeno	3	25,769

Peso dell'atomo 1164,217. Capacità di saturazione = 8,59 o 1/3 del contenuto d'ossigeno.

L'acido sebacico forma sali particolari combinandosi con le basi. Nel tempo delle mie ricerche sull'acido sebacico, io paragonai i sali prodotti dall'acido del sale potassico purificati coll'alcool anidro, ai benzoati, e trovai i sali potassico, ammonico, calcico, zinchico, manganoso, ferroso, ferrico, cereoso, piombico ed argentico del tutto simili ai benzoati corrispondenti.

Prodotti della distillazione dell' acido idroeleaico.

Secondo Fremy, quest'acido (vedi il volume VI) distillato ad un dolce calore, si scompone in acido carbonico, in acqua ed in un carburo idrico oleaceo. Questo è mescolanza di due olii che hanno la stessa composizione su 100 parti, ma che si volatilizzano a diverse temperature. Fremy chiama questi olii *oleena* e *elaena*. Il primo bolle a 55°, ed il secondo a 110°. Per purificare questi olii si rettifica la mescolanza: vi resta un olio empireumatico. Agitasi la mescolanza con la potassa allungata per privarla degli acidi grassi che potesse contenere, poi si separano i due olii l'uno dall'altro con molte distillazioni frazionate.

L'*oleena* è senza colore, fluido, di odore penetrante, arsenicale, disgustante, va a galla dell'acqua, è infiammabile, e brucia con fiamma chiara, contornata di verde. Punto d'ebollizione 55°. Il peso specifico del suo vapore è da 2,875 a 3,02. È poco solubile in acqua, solubilissimo nell alcool ed etere. L'acido solforico non vi ha azione alcuna. Col cloro formasi una combinazione liquida, d'odore etereo. Contiene C, H^2, ma il suo vapore risulta di:

3 vol. vapore di carbonio	= 2,5284
6 vol. di gas idrogeno	= 0.4128
Condensati in un volume	= 2,9412.

L'*elaena* distinguesi dall'oleena pel suo punto d'ebollizione più elevato = 110°, e per la sua minor solubilità nell'alcool. Ma l'aspetto e l'odore dei due olii sono gli stessi. L'elaena contiene due volte tanto d'atomi d'idrogeno che di carbonio. Fremy ha determinato il peso specifico del suo vapore con due sperimenti differenti. Il primo gli ha dato 4,488, l'altro eseguito con una elaena meglio purificata, ha dato 4,071. I due numeri possonsi conciliare con la composizione,

ma uno solamente può essere il vero peso specifico. Se si ammette la composizione :

4 vol. di vapore di carbonio	= 3,3712
8 vol. di gas idrogeno	= 0,5504
Condensati in 1 vol. di vapori d'elaena	= 3,9216

si avvicina al numero 4,071. La composizione :

9 vol. di vapore di carbonio	= 7,5852
18 vol. di gas idrogeno	= 1,2384
Condensati in 2 vol. di vapore d'elaena	= 8,8236

donde 1 volume = 4,4148 , si avvicina al contrario al peso specifico di 4,488.

L'elaena dà col cloro una combinazione liquida di odore etereo, più pesante dell'acqua , e composta di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	55,64	9	55,4
Idrogeno	9,04	18	9,0
Cloro	35,32	2	35,6

Questo risultamento si accorda perfettamente coll'ultima ipotesi sulla composizione del vapore d'elaena , ed indica che il cloruro risulta da volumi uguali di vapore d'elaena e di gas cloro. Intanto Fremy dice che, quando preparasi il cloruro, si svolge una quantità considerabile d'acido idroclorico , e non ispiega in modo alcuno che addiviene il corrispondente carbonio. Questa circostanza rende l'esattezza dell'analisi precedente dubbiosissima.

Gas degli olii grassi.

Si sa che gli olii grassi d'una qualità inferiore servono alla preparazione del gas. Si produce con una specie di distillazione distruttiva , nella quale l'olio è trasformato istantaneamente in gas che si sviluppa , ed in carbone che resta. L'ordigno che adoperasi a questo oggetto consiste in un cilindro di ferro fuso, che si riempie fino al terzo , di mattoni rotti , e riscaldasi fino al rosso ; dopo ciò vi si fa arrivare l'olio in forma di getto sottilissimo. Non appena è in contatto con i pezzi di mattone riscaldati al rosso , si scompone ; il gas prodotto si conduce dai vasi , nei quali deposita dell'acqua e dell'olio empireumatico, in un serbatoio. Il cilindro di ferro fuso non tarda molto a riempirsi di carboni che provvengono dall'olio scomposto , e che deve essere tolto con i mattoni. Si sostituiscono a questi ultimi altri per ricominciare una nuova operazione con la quale può adoperarsi vantaggiosamente una mescolanza di una certa quantità d'olio fresco con dell'olio empireumatico condensato , proveniente da un'operazione precedente. In luogo di un olio grasso si adopera , in Isvezia , senza eccezione , dell'olio di pece e del catrame fluido.

Quando preparasi il gas in questo modo la temperatura alla quale si scompone l' olio esercita la più grande influenza sul risultamento. Se non riscaldasi il cilindro sino al rosso bruno si ottiene meno gas e molt' olio empireumatico ; se al contrario riscaldasi al rosso bianco si ottiene molto gas, ma questo brucia con fiamma torchina che ha poco chiarore. È dunque necessario che il cilindro sia sempre mantenuto al calore rosso , temperatura con la quale la scomposizione dell' olio si opera meglio, ed ove questo dà i prodotti più proprî per l' illuminazione. Secondo gli sperimenti fatti in Inghilterra , un gallone d' olio grasso dà 97 a 100 piedi cubici inglesi di gas , o, in numero rotondo un gallone da 100 piedi cubici , vale a dire, una quantità di gas eguale a 750 volte il volume dell' olio adoperato.

Secondo gli sperimenti che si sono fatti sulla mescolanza gassosa, contiene circa 30 , raramente 40 per cento del suo volume di gas oliofacente, e qualche volta non ne contiene che 18 a 25 per cento del gas , del catrame e dell' olio di pece se ne trovano 25 per cento. Ma , inoltre , il gas dell' olio contiene una quantità notevole di vapori di pirelaine più volatili di quelli contenuti nel gas del carbone fossile : questo vapore è condensato col cloro , nello stesso tempo che il gas oliofacente , e contribuisce ad aumentare il potere illuminante del gas. Henry ha trovato che un gas di buona qualità , preparato a Londra con olio , aveva una densità di 0,906 ; il cloro ne fece condensare 0,38 , ed il gas richiedette per la sua combustione compiuta 2,60 di gas ossigeno , e diede 1,58 di gas acido carbonico. Il gas che rimaneva dopo la condensazione prodotta dal cloro , aveva una densità di 0,606 , richiedette per la sua combustione 1,52 d' ossigeno , e diede 0,91 di gas acido carbonico. Un gas più cattivo preparato a Manchester aveva una densità di 0,758 ; il cloro diminuì il suo volume di 0,225. Richiedette per la combustione 2,20 d' ossigeno , e diede 1,3 d' acido carbonico. Il gas che rimaneva dopo la condensazione operata col cloro aveva una densità di 0,616. Richiedette per bruciare 1,45 d' ossigeno , e diede 0,85 di gas acido carbonico. Si sono fatti molti sperimenti per determinare il valore che potesse avere il gas dell' olio , adoperato per l' illuminazione , comparativamente al gas prodotto dal carbon fossile. I dati che si hanno a tal riguardo variano in modo meraviglioso , ciò che può dipendere in parte dalla differenza che esisteva tra le qualità di gas sottoposto all' esperienza , ed in parte dal modo di combustione. Il miglior mezzo per saggiare il gas è di determinare quanto il cloro ne condensa in un vaso che è esposto alla luce; il valore relativo del gas , considerato come sostanza propria per l' illuminazione è sempre proporzionato a questa condensazione. In generale il gas dell' olio illumina due volte a due volte e mezzo meglio di un volume simile di gas di carbon fossile.

Christison e Turner hanno trovato, con sperimenti benissimo fatti , che la forma e l' estenzione delle fiamma esercitavano sì grande influenza sul suo potere illuminante , che la quantità di luce diffusa per la combustione di uno stesso volume di gas , può variare da 1 , a 6. Ciò è facile a provarsi con uno sperimento semplicissimo. Si dispone il vetro d' una lampana di Argand di tal maniera che la fiam-

ma acquisti la maggiore intensità possibile, essa diminuirà di volume, ed aumenterà di lucentezza. Se si diminuisce in questo mentre la corrente d'aria situando il dito sull'apertura centrale, la fiamma addiviene più grande e meno viva. Situandosi nello stesso tempo di maniera a rivolgere il dorso alla lampana si scorge che la stanza sembra più fortemente illuminata. Secondo gli sperimenti di questi fisici il potere illuminante della fiamma è al suo massimo, quando si fa giungere col gas esattamente la quantità d'aria di cui ha bisogno per la combustione. La fiamma del gas che si brucia in un apparato di Argand, aumenta di lunghezza di facoltà illuminante a misura che si diminuisce la corrente d'aria sino a quando la parte superiore della fiamma comincia a sembrar bruna e ad appiccolirsi, punto a partire dal quale la fiamma diminuisce. Lungi dal guadagnare, si perde dunque realmente quando si aumenta l'accesso dell'aria al di là di questo limite, poichè la combustione si effettua in questo caso con più vivacità. La fiamma illumina al più possibile quando la corrente d'aria è tale che fa giustamente aprire la punta appiccolita della fiamma. Risulta inoltre dagli sperimenti di questi dotti che allorquando si aumenta l'altezza della fiamma facendo giungere una maggior quantità di gas senza cambiare la corrente d'aria, la facoltà illuminante cresce in una proporzione molto maggiore della combustione del gas.

Prodotti della distillazione del caoutchouc.

In Inghilterra preparasi in grande con la distillazione secca del caoutchouc, un olio pirogenato, che servirebbe a sciogliere il caoutchouc, e che trovasi in commercio col nome di caoutchoucina. La maniera di prepararlo e la determinazione delle sue proprietà sono state l'oggetto d'innumerevoli ricerche fatte da Himly, Trommsdorff, Gregory e Bouchardat.

Himly, le cui esperienze sono le più estese, trovò che il caoutchouc bianco e torbido che si trova in commercio, non è che un caoutchouc contenente 13,7 per cento di acqua imprigionata meccanicamente, che perde sull'acido solforico. Con questo mezzo diviene simile al caoutchouc ordinario, ma all'aria assorbe dell'acqua. Se si vuole adoperare per la distillazione è mestieri prima privarlo d'acqua. La distillazione si fa in un bagno di sabbia con una storta di vetro provveduta di un recipiente tubolato, e di due o tre boccie di Woulff. I prodotti gassosi passano da questi nell'acido solforico, meglio col mezzo dell'apparato a palle di Liebig per l'analisi delle sostanze organiche, quindi in un gassometro. Prima di giungere nel recipiente i prodotti della distillazione sono diretti a traverso di un cannello raffreddato. I prodotti gassosi hanno un odore talmente dispiacevole che non potrebbesi sopportare se non si dirigessero nell'acido solforico che assorbisce la parte odorosa. Nel principio passa una mescolanza di gas acido carbonico e di gas ossido di carbonio, ma quando la distillazione è in via, non si svolge che gas oliofacente che secondo crede Himly potrebbe essere preparato con vantaggio con questo mezzo.

Nel principio della distillazione, non si scompone che l'albumina e le altre sostanze estranee che si trovano col caoutchouc nel

succo latticinoso disseccato. Il caoutcbouc sopporta la temperatura alla quale questi si scompongono; a questa temperatura entra solamente in fusione. Dopo la scomposizione delle sostanze estranee si può elevare considerabilmente la temperatura senza che si sviluppi prodotto volatile.

Risulta da ciò che, in questo primo periodo, la quantità dei prodotti dati con la distillazione deve essere insignificante. Questi prodotti consistono in un' acqua ammoniacale ed in cristalli, che si depositano nel cannello raffreddato. Trattato coll'etere il liquore cede a questo veicolo un olio estremamente puzzolente. Quest'olio sembra essere una base salificabile che si forma con la distillazione secca. Combinasi con gli acidi, e le combinazioni hanno perduto in gran parte l'odore dell'olio, che tuttavolta si riproduce con basi più forti. Anche allo stato salino si altera facilmente all'aria; in questo stato si colora e deposita dei fiocchi bruni. L'olio è più leggiero dell'acqua; all'aria s'intorbida passando successivamente al rosso ed al bruno. L'alcool e l'etere lo sciolgono. Il liquore privato di quest'olio contiene del carbonato ammoniacale, e del solfidrato ammonico che si svolgono coll'evaporazione, ed un sale ammonico che resta e di cui l'acido, separato dall'ammoniaca per mezzo del carbonato baritico forma con la barite nn sale cristallizzabile. Dà dei sali solubilissimi con gli alcali e gli ossidi piombico, zinchico e rameico; ma si precipita col sotto-acetato piombico ed il nitrato mercuroso. I cristalli che formansi nel cannello sembrano essere il sale ammonico di quest'acido. Sono prismi esagoni, che si volatilizzano di già a 95. Sono solubilissimi nell'acqua, ma poco solubili nell'alcool. La loro soluzione non precipita i sali baritici ed argentici, nè l'acetato piombico, come anche il sotto-acetato piombico, ed il nitrato mercuroso. Col cloruro calcico danno un precipitato che, nondimeno, si ridiscioglie con l'aggiunzione di maggior copia d'acqua. Himly riguarda quest'acido come poco diverso dall'acido piromucico.

Poichè la formazione dei prodotti è cessata si tolgono dal recipiente, e si aumenta il calore, in modo di far bollire un'altra volta il chaoutchonc; in questo punto il fuoco deve essere elevato prontamente, poichè i vapori si sviluppano con molta rapidità, ed è sufficiente una temperatura moderatissima per continuare la distillazione. Passa in questo mentre un olio che nel cominciamento è senza colore, ma che addiviene in seguito giallo, poi bruno, in fine nero e denso, dopo di cbe è mestieri un'altra volta aumentare il calore. Quando la massa è in piena incandescenza, non vi resta che del carbone nella storta.

L'olio ottenuto è circa 9/12 del caoutehouc adoperato. Non è cbe mescolanza di più olii che si volatilizzano a ineguali temperature. Himly cercò separarli per mezzo di una rettificazione frazionata, che regolò secondo i diversi punti d'ebollizione del residuo. La mescolanza entra in ebollizione a 56° ed il prodotto della distillazione fu raccolto fino a quando il punto d'ebollizione giunse a 96°. In questo punto si cambia il recipiente, e si fa lo stesso pe' punti d'ebollizione rispettivi di 200°, 280°, 335°, 360°, ed oltre.

La prima frazione formava la minor parte del prodotto, e poteva essere scomposta in olii volatili differenti con una rettificazione fra-

zionata a bagno-maria. L'olio il più volatile entrava in ebollizione a 33° ed aveva un peso specifico di 0,654. È etereo, gonfia e scioglie il caoutchouc, e scioglie anche il solfo, il fosforo, la resina d'indaco e molti altri corpi. Si può solidificare con una bassa temperatura, e dà col cloro, e col bromo delle combinazioni di una consistenza oleosa che offrono dei punti d'ebollizione differenti. Conducendo queste combinazioni allo stato di vapore sulla calce, di cui si è elevata la temperatura si ottiene un'altra volta l'olio dotato dei medesimi punti d'ebollizione variabile. Ma questo deve differire dall'olio adoperato primitivamente, attesochè i corpi alogeni hanno separata una porzione d'idrogeno allo stato d'idracido. Questi olii distinti per la loro volatilità si sciolgono nell'acido solforico concentrato, senza sviluppo d'acido solforoso. Le soluzioni sono brune. Liebig trovò che l'olio volatile distillato di Gregory, e che aveva il suo punto d'ebollizione a 36° anneriva l'acido solforico concentrato e fumante, e svolgeva un odore d'acido solforoso; ma in prosieguo separò, con l'acqua un olio senza colore, che somigliava all'olio disciolto ed aveva il suo punto d'ebollizione al di sopra di 220°. Gregory trovò che quest'olio alterato, come l'olio più volatile, non era composto che di carbonio e d'idrogeno presso a poco nelle medesime proporzioni che nel gas oliofacente. Quest'olio volatile si trova, con una porzione maggiore di olii meno volatili, nell'olio che si prepara in Inghilterra e che vi è conosciuto col nome di caoutchoucine.

Gli olii che si svolgono ad una temperatura più elevata di 96 sono egualmente mescolanze. La potassa con la quale si agitano ne estrae una piccola quantità di creosoto. Quando si agita in seguito con acido solforico diluito se ne separa una resina bruna e perde il cattivo odore. Quando saturasi l'acido con un alcali si ottiene un precipitato bianco, e si produce un odore d'oppio.

Questi olii, i quali tutti hanno presso a poco la stessa composizione dell'olio di terebintina, si combinano col gas acido idroclorico. La combinazione è liquida. L'acido solforico li scioglie, e se riscaldasi questa soluzione se ne separa un olio che può rettificarsi senza alterarsi e che sembra contenere molto eupione. Con l'acqua si può in seguito separare dall'acido solforico in un olio verderognolo. L'acido essendosi riscaldato con la miscela se si abbandona per lungo tempo a questa temperatura se ne separano 2 olii di differente densità. Il più pesante contiene dell'acido solforico; ma questi due olii non somigliano a quelli disciolti nell'acido. Himly trovò coll'analisi, che gli olii che si volatilizzano a differenti temperature, sono tutti composti di carbonio e d'idrogeno senza ossigeno, e che contengono tanto più di carbonio per quanto il loro punto d'ebollizione è più elevato.

Da questi olii pervenne a separarne uno allo stato puro, che studiò, ed al quale diede il nome di caoutchina. Si ottiene nel modo seguente. Rettificando gli olii si raccoglie separatamente quello che passa tra i punti d'ebollizione di 140° e 280°. Si agita questo prodotto con una mescolanza di 1 parte d'acido solforico, e 8 parti d'acqua, si ripete quest'operazione con nuovo acido sino a che questo finisce di colorarsi. Con questo modo l'odore dissagradevole dell'olio è sostituito da un odore piacevole, etereo. In questo punto si distilla con acqua.

Quando i vapori acquosi non depositano se non vestigia di olio, s'interrompe la distillazione; ritirasi l'olio che si è raccolto nel recipiente, e rettificasi un paio di volte della stessa maniera. Ciò fatto si priva dell'acqua col cloruro calcico, e si rettifica isolatamente, quindi si raccoglie il prodotto in porzioni, poichè la caoutchina si contiene nella frazione che passa fra 160°, e 170. Quest'olio rettificasi di nuovo, ma senza farlo bollire. Tutto quello che svolge prima che la temperatura sia giunta a 166° si compone d'un olio più volatile che separasi. Dopo ciò si fa distillare il residuo. Quello che passa in questo punto di nuovo si rettifica separandone ciò che si svolge al di sopra di 166° ed arrestandosi nell'operazione quando la temperatura si è elevata a 171°. In questo modo si ottiene un olio il cui punto d'ebollizione non è inferiore a 168°, nè superiore a 171. Questo saturasi con gas acido idroclorico secco in un vaso circondato di neve, e vi si fa affluire il gas fino a quando il colore dell'olio sia divenuto verde nero e che il liguore esala un fumo in aria, conservasi la combinazione per qualche giorno, in un vaso coverto, in un luogo freddo per lasciar depositare una piccola quantità d'una sostanza resinosa, brunastra, dalla quale si separa in prosieguo l'olio decantandolo con precauzione. Si scioglie il liquore bruno con l'alcool anidro, si precipita da questo veicolo con l'acqua, e si agita a molte riprese con l'acqua tiepida. Si priva in questo punto dell'acqua col cloruro calcico, e si distilla un paio di volte sulla barite caustica, ed in prosieguo molte volte sul potassio, sino a che quest'ultimo non più si colora in bruno, ed il prodotto distillato somministra un liquido chiaro come l'acqua, e non entra in ebollizione che a 171°.

La caoutchina ha le seguenti proprietà. È limpida, e presso a poco liquida come acqua; il suo odore è simile a quello dell'olio di cedro, ma aderisce per lungo tempo alle dita. Ha un sapore particolare aromatico, bruciante. Il suo peso specifico è di 0,8423 a 16° e sotto 0^m, 748 di pressione. Il peso specifico del suo vapore è di 4,761. Il suo punto di ebollizione è di 171°,5 sotto 0^m, 75 di pressione. Non si consolida a — 39°. Forma sulla carta una macchia grassa, che non tarda a svaporare, ma vi lascia, un'impronta nascente dall'azione dell'aria sulla composizione dell'olio. Non reagisce sui colori vegetali. L'acqua ne assorbe 1/1000 del suo peso, e ne prende l'odore. Ma l'olio stesso si scioglie nell'acqua in maggior quantità, di modo che se essa ne è saturata s'intorbida a 80, poichè una parte di acqua si deposita, ed un'altra si svapora. Si mescola in tutte le proporzioni all'alcool anidro, l'etere, il solfido carbonico, gli olii grassi, e volatili. Sottoposto alla prolungata azione dell'aria diventa giallognolo, ed acquista un sapore amaro, poichè si produce una piccola quantità di una sostanza giallognola ed amara, che l'idrato potassico ne estrae. Esposta per molti anni all'influenza dell'aria finisce col resinificarsi. La resina è gialla viscosa ed amara. Assorbe a poco a poco sino a 45 volte il suo volume di gas ossigeno, senza alterarsi in modo visibile. Assorbe 2 volte il suo volume di gas idrogeno, ed 8 volte il suo volume di gas azoto. Coll'ebollizione, scioglie metà del suo peso di solfo, di cui la maggior parte col raffreddamento di nuovo cristallizza. L'olio bollente non iscioglie che una piccola quantità di fosforo; col raffreddamento una parte del fosforo sciolto

separasi in goccie, un'altra cristallizza. Non iscioglie il selenio. Col cloro, il bromo, e il iodo forma combinazioni oleose. Il potassio non vi esercita azione di sorta.

Si trasforma in resina col surossido idrico, ma non ripristina i surossidi metallici. Assorbe 11 volte il suo volume di gas acido carbonico. L'acido nitrico allungato non vi agisce, ma l'acido concentrato la trasforma in resina bruna vischiosa ed amara, con isviluppo di gas deutossido d'azoto. La caoutchina assorbe gran quantità di gas acido nitroso; con questo mezzo si colora prima in giallo, poi in verde, e si trasforma in ultimo in resina gialla. I gas ossido nitroso e nitrico vi si sciolgono in poca qnantità. L'acido solforico anidro vi si combina con isviluppo di calore, e di acido solforoso. Quando vi si aggiunge una quantità di caoutchina che l'acido non può saturare, l'eccesso che di questa sostanza si è posto separasi, mentre che l'acido forma una massa bruna, vischiosa, che sciolta nell'acqua e saturata col carbonato baritico, dà un sale baritico solubile. Quest'ultimo mescolato con i solfati potassico, sodico, zinchico, nichelico, cobaltico, cadmico, piombico, e rameico, produce dei sali solubili che non possono cristallizzare. L'acido solforico acquoso concentrato scioglie gran quantità di caoutchina, colorasi con questo mezzo in bruno rosso, quindi in bruno, in nero, e s'inspessisce. Dopo 24 ore si separa un olio volatile, senza colore, che odora di petrolio, ha un peso specifico di 0,86, ed entra in ebollizione a 203°. Quando si aggiunge dell'acqua al liquore acido sul quale galleggia quest'olio, separasi un olio brunastro, di odore di rosmarino che, rettificandolo, addiviene solamente giallo, ed acquista odore aromatico.

Gl'idracidi dei corpi alogeni formano con la caoutchina dei corpi oleacei. Intanto l'acido idrofluorico non sembra esercitarvi azione. Il solfido idrico, il selenido idrico, ed il fosfido idrico non vi si combinano. Gli acidi acetico, formico, citrico e tartrico non vi agiscono. L'acido benzoico, e gli acidi grassi vi sono solubilissimi. Gli alcali non vi agiscono, ma essa assorbe 3 volte il suo volume di gas ammoniaco. Gli ossidi metallici vi sono assolutamente senz'azione. I sali vi sono generalmente insolubili. Col calore scompone qualche cloruro per formare del cloruro caoutchico.

Il caoutchouc gonfiasi moltissimo nella caoutchina, e vi si discioglie in poca quantità coll'ebollizione. Ma se si mescola la caoutchina con una piccola quantità di uno degli olii più volatili che si formano con la distillazione del caoutchouc, essa scioglie facilmente il caoutchouc, e la soluzione si effettua anche a freddo. Dopo l'evaporazione degli olii, il caoutchouc rimane nello stato glutinoso, ma basta farlo bollire con acqua per restituirgli la sua primitiva elasticità. La caoutchina scioglie la canfora, le resine, i grassi, la naftalina, ec., ma agisce poco sul succino ed il coppale non fusi. Secondo le analisi, ha perfettamente la stessa composizione dell'olio di terebintina, vale a dire, che contiene 88, 44 di carbonio e 11,56 d'idrogeno $=C^5H^8$. Il suo vapore contiene parimenti 5 volumi di carbonio, ed 8 volumi d'idrogeno condensato in un volume. Il peso specifico del suo vapore calcolato secondo questi dati è di 4,769; ma questo numero non bene si accorda con quello che risulta dall'esperienza.

Quando la caoutchina si combina con un corpo alogeno, svolge un idracido del corpo alogeno, ed il composto che se ne ottiene è per conseguenza una combinazione del corpo alogeno con la caoutchina alterata. Tutt'i composti di questa specie sono liquidi oleosi.

Il *cloruro di caoutchina* forma un olio giallognolo, di una consistenza densa alla temperatura ordinaria, ma fluidissima ad una temperatura elevata; dà un forte odore etereo, ed un sapore bruciante insopportabile. Il suo peso specifico è di 1,443. Sopporta il trattamento con i carbonati alcalini, senza scomporsi. Si può distillare, ma a ciascuna distillazione perde un poco d'acido idroclorico, e con questo mezzo si trasforma a poco a poco in un cloruro differente. È insolubile in acqua, ma l'alcool, e l'etere lo sciolgono. Non è del pari scomposto con l'acido nitrico fumante, ma vi si scioglie in piccola quantità. L'acido solforico lo scioglie senza alterarsi, ma lo scompone con l'ebollizione. Quando distillasi con basi, separasene un olio meno idrogenato della caoutchina.

Il *bromuro di caoutchina* somiglia perfettamente al precedente.

L'idroclorato di caoutchina è un liquido brunastro di odore forte disaggradevole, e di un sapore disgustoso. Il suo peso specifico è di 0,950 a 15°. Non si congela a — 59°. Quando rettificasi dà dell'acido idroclorico. È poco solubile in acqua, ma l'alcool e l'etere lo sciolgono molto facilmente. L'acido solforico svolge dell'acido idroclorico e distrugge la caoutchina, Il cloro e il bromo ne espellono l'acido idroclorico, e formano del cloruro e del bromuro di caoutchina. Non è scomposto da una soluzione d'idrato potassico, ma ciò avviene con la distillazione eseguita con basi secche. È composta di :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	70,07	10	70,03
Idrogeno.	9,57	18	9,72
Cloro	20,36	2	20,26

$=C^{10}H^{16}+H^{2}Cl^{2}$, e forse anche $=C^{10}H^{18}+Cl^{2}$.

L'idrobromato di caoutchina rassomiglia perfettamente al sale precedente.

I risultamenti recentemente ottenuti da Bouchardat in parte differiscono da quei d'Himly. La distillazione del caoutchouc si fa in una caldaia di rame provveduta di un capitello; la canna refrigerante ed il recipiente erano circondati di neve. Quest'ultimo comunicava con un vaso circondato di cloruro calcico e di neve, e questo con un secondo vaso egualmente situato in una miscela frigorifica. Adoperando una libbra di caoutchouc si ottengon circa 14 once di liquido nel recipiente, ed 1 oncia nei due vasi.

Il *liquore condensato con la mescolanza frigorifera* è fluidissimo, chiaro, giallo pallido; evaporasi rapidamente anche a qualche grado al di sopra di zero; a — 20° cristallizza in parte; un'altra porzione rimane ancora liquida a — 40° Riscaldato con l'acido solforico si annerisce, e dopo qualche giorno separasi dalla mescolanza raffreddata un liquido chiaro, che è eupione. Quando distillasi il liquore primitivo a 10° raffreddando il recipiente con mescolanza di cloruro calcico e di

neve, passa prima un liquido chiaro, fluido, che al di sotto di 0° già bolle, ha un peso specifico di 0,63 a — 4°, è insolubile nell'acqua, ma si mescola all' alcool ed all' etere, e gli si assegnano in generale tutta la proprietà del ditetrile di Faraday.

Subito che questo liquore volatile si è svolto anche che la quantità è minima, il punto d'ebollizione aumentasi costantemente; ciò che passa fra i 10° e 18° cristallizza nella mescolanza frigorifera in aghi fini e bianchi, che si privano del liquore aderente con la pressione tra fogli di carta. Lo stesso corpo si ottiene anche più facilmente, evaporando rapidamente il liquido primitivo, attesochè si solidifica col freddo prodotto con l'evaporazione del dieterile. Bouchardat lo chiama *caoutchena*. Allo stato compresso, si forma una massa bianca; a — 10 si fonde in un liquido limpido, che bolle a — 14°, 5, ed il cui peso specifico è di 0,65 a — 2°. È insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Gli alcali non vi hanno azione alcuna. Si mescola con l'acido solforico, sviluppando molto calore, ed annerisce l'acido. Secondo l'analisi ha la stessa composizione del gas oliofacente.

Il *liquore condensato nel recipiente* deposita dei cristalli di caoutchena col mezzo di notevole abbassamento di temperatura. Bouchardat lo distillò con acqua, e non esaminò che l'olio il meno volatile, ritenuto da questo liquido, e che purificò con una rettificazione frazionata. Quest' olio che chiama *eveena*, secondo una specie di *hevea* che dà il caoutchouc, è limpido, giallo-di-succino, di debole odore, empireumatico, di consistenza oleacea, di sapore acre. Bolle a 315, e non si congela a qualunque grado di freddo. Il suo peso specifico è di 0,921 a 21. Brucia con fiamma fuliginosa. L'alcool e l' etere lo sciolgono in qualunque proporzione. Assorbisce con rapidità il cloro. L' assorbimento è accompagnato da uno sviluppo d'acido idroclorico. In questo fenomeno l'olio finisce con trasformarsi in massa di consistenza di cera. Si comporta nello stesso modo col iodo ed il bromo. Secondo l'analisi è della stessa composizione del gas oliofacente.

Con le soluzioni concentrate degli alcali, l' eveena si inspessisce e si colora, assorbendo dell' ossigeno. Con l'acido solforico concentrato s'inspessisce in una massa bruna, dalla quale si deposita, dopo qualche giorno, un liquore limpido, oleaceo, che dopo essere trattato di nuovo con l' acido solforico e lisciva potassica, entra in ebollizione 228°, è limpido e senza colore, dà un odore dolce e più piacevole di quello dell' eveena, e mostra più grande analogia con l'eupione, per la maniera indifferente con cui si comporta con i reagenti.

Prodotti distillatori della resina comune.

Secondo le ricerche di Fremy, quando distillasi la resina comune, precisamente alla temperatura che è necessaria per mantenerla in ebollizione, e si separano i primi prodotti che contengono un olio di terebintina, si ottiene un olio consistente, giallognolo, che si può scolorare con la rettificazione. Quest' olio è insipido e senza odore, denso, bolle a 250, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool, solubilissimo nell'etere. Distrugge l'ossido piombico con l'ebollizione. L'acido

nitrico lo resinifica con isviluppo di vapori rossi. L'idrato potassico non l'attacca. Brucia in modo di un olio grasso ma con fiamma un poco più fuligginosa. Fremy gli ha dato il nome di *resinicina*. Secondo l'analisi di questo chimico, contiene:

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	84,6	20	84,48
Idrogeno	10,7	30	10,32
Ossigeno	4,7	1	5,50

$=C^{20}H^{30}+O$. Questa composizione è precisamente quella che Kane ha rinvenuta per l'olio dello spirito legnoso grezzo. Nondimeno evvi molta differenza tra le proprietà di questi due corpi. Fremy che riguarda la resina come formata di $C^{20}H^{32}+2O$, conchiude che con la distillazione la resina si scompone in 1 atomo d'acqua, ed 1 atomo di quest'olio. Ma siccome si è trovato che la resina avea per formola $C^{20}H^{30}+2O$, è mestieri o che la composizione dell'olio non è esatta, o che si effettua una scomposizione meno semplice. Siccome presume Fremy, è estremamente difficile ottenere quest'olio del tutto privo di olio di terebintina, questa impurità ha potuto nascondere la composizione $C^{20}H^{28}+O$.

Allorchè si lascia scomporre la resina ad una temperatura più elevata, si ottengono dei prodotti differenti da quelli di sopra indicati.

In una fabbrica di gas a Parigi, preparasi il gas con la resina di pino marittimo che si lascia precipitare allo stato di fusione in un vaso ripieno di coke e riscaldato al rosso oscuro. La resina scomponendosi in tal maniera dà molto gas, che serve per l'illuminazione, ed un liquido oleoso che si condensa con accuratezza, restando del carbone nella storta. Quest'olio condensato è stato esaminato da Pelletier e Walter che vi hanno scoverti molti corpi nuovi. È bruno-fosco inclinante all'azzurro. Si adopera nella fabbrica per preparare qualche prodotto di un uso tecnico. A questo effetto distillasi. Comincia a bollire a 130°; a misura che l'ebollizione continua, il punto d'ebollizione si eleva sino a quando sia giunto a 160°; in questo punto la distillazione si arresta, per ricominciare subito che la temperatura è giunta a 180°. I due prodotti si raccolgono separatamente. Quando l'ebollizione si è elevata a 350° mutasi il recipiente, e si continua la distillazione sino a che non vi resta che carbone. Ciascuno di questi prodotti distillatori ha ricevuto un nome particolare. Il primo si chiama nella fabbrica *viva essenza*, il secondo *olio fisso*, ed il terzo *materia solida o grassa*. Noi li studieremo individualmente.

Viva essenza. È una pirelaina fluida d'un colore rosso-giallo e di un forte odore. Arrossisce la carta di tornasole. Se ne ottiene un peso uguale ai 0,3 di quello della resina adoperata. Si sottomette alla rettificazione. Comincia a bollire a 130° e conserva lungo tempo questo punto d'ebollizione; in prosieguo il punto d'ebollizione; si eleva e cresce fino a 160°, dopo di che ogni ebollizione cessa. In questo caso si cambia il recipiente. A 170°, entra di nuovo in ebollizione, ed il punto d'ebollizione si eleva a poco a poco sino a 220. In questo punto cambiasi di nuovo recipiente. Passa in questo caso gran quan-

tità di naftalina, ed in fine resta nella storta una massa analoga alla pece. I prodotti di questa rettificazione al numero di 4, sono: un olio volatile che distillasi fra 130° e 140, un altro che passa fra 175. e 220° della naftalina e della pece. Nondimeno questi olii sono mescolanze di molte sostanze. Trattando successivamente questi olii con l'acido solforico, e l'idrato potassico, Pelletier, e Walter produssero per mezzo dell'uno e dell'altro una pirelaina senza mescolanza ed a punto d'ebollizione fisso, ma che non può dirsi che abbia preesistita nel prodotto grezzo. Chiamarono l'olio della porzione più volatile *retinafta*, e quello dell'altra porzione *retinile*. Quest'ultimo nome che secondo lo spirito della nomenclatura significa il radicale di una resina, non sembra ammisibile.

La *retinafta* s'ottiene mescolando l'olio che è passato fra 130 e 160, con un quinto del suo volume di acido solforico concentrato, dibattendo molto fortemente la mescolanza e lasciandola in prosieguo riposare. La massa poco si riscalda, diviene rossa e torbida, ed abbandona in seguito l'acido solforico imbrunito, denso ed esalante un odore di acido solforoso. L'olio che soprannuota è rosso, ed ha un odore più piacevole di prima. Si decanta. Se odora di acido solforoso si agita con lisciva d'idrato potassico. Dopo di che stillasi, operazione che fa passare il colore dal rosso all'azzurro. Il prodotto della distillazione è senza colore. Trattasi di nuovo con l'acido solforico e l'idrato potassico, si distilla, e si ripete questa serie di operazioni sino a quando l'acido solforico possa essere agitato con l'olio senza produrvi reazione. Pelletier e Walter ripetettero questo trattamento da 15 a 20 volte, prima di giungere a questo punto. Non dicono perchè adoperarono ciascuna volta una tanto debole quantità di acido solforico; è intanto probabile che, se avessero trattato ciascuna volta l'olio col doppio del suo volume di acido solforico non sarebbe stato necessario adoperare un sì gran numero di rettificazioni. Subito che l'olio non è più attaccato dall'acido solforico, si distilla sull'idrato potassico, per privarlo dell'acido solforoso e dell'acqua, indi più volte sul potassio, sino a che questo non isvolge più gas, e non si covre più di una crosta bianca, ma conserva la sua lucentezza metallica. La retinafta così preparata ha le seguenti proprietà. Forma un olio senza colore, limpido, volatile, di odore piacevole, e di sapore piccante. La luce non l'altera. Ha gran potere rifrattivo. Il suo peso specifico è di 0,86 ad una temperatura non indicata. Non si solidifica a — 20°. Bolle a 108° e questo punto d'ebollizione è invariabile. Il peso specifico del suo vapore e di 3,23. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere, negli olii volatili, e negli olii grassi. Scioglie le resine. Il solfo vi si discioglie a caldo; la sua soluzione è giallo-pallida; raffreddandosi si deposita il solfo in cristalli giallo-pallidi, imitando le foglie di felce. Assorbisce il gas cloro al calor dell'ambiente; con questo mezzo diviene giallo, ma l'evaporazione elimina di nuovo il gas, e lascia l'olio senza alterarsi. Ad una temperatura elevata vi ha combinazione. Scioglie il iodo in rosso. Si può distillare sull'acido solforico senza particolare alterazione. L'acido nitrico non l'attacca che all'ebollizione; si svolgono in questo mentre dei vapori rossi che danno odore di acido prussico. Quando lasciasi raffreddare

il liquore, dopo averlo fatto bollire per qualche istante, si deposita, in granelli mammellonati, un corpo bianco che sembra essere un acido particolare, si lascia sublimare in parte, è poco solubile nell'acqua, ma più solubile nell'alcool, nè è stato esaminato più oltre. Composizione della retinafta:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	91,69	7	91,49
Idrogeno	8,57	8	8,54

Tutte le analisi offrono un lieve eccesso, come avviene per la naftalina. Il suo vapore è formato di:

7 vol. vapore di carbonio	=5,8996
8 vol. di gas idrogeno	=0,5504
Condensati in 2 vol. di vapore di retinafta	= 6,4500

donde siegue che il suo peso specifico è di 3,225, numero che concorda col risultamento dell' esperienza. L' atomo pesa 585,95.

Retinafta e corpi alogeni. Quando trattasi la retinafta ad una temperatura vicina al suo punto d' ebollizione, col cloro o col bromo, perde una porzione d' idrogeno, e si trasforma in cloruro o in bromuro d' un radicale meno idrogenato. Senza aver fatto a tal riguardo analisi particolari Pelletier e Walter presumono che si forma del $C^7 H^6 Cl^2$ o del $C^7 H^6 Br^2$.

Il cloruro ottiensi dirigendo il cloro a traverso della retinafta in ebollizione. Siccome la combinazione si effettua difficilmente una parte di retinafta si distilla senza alterazione. Il cloruro rimane nella storta. Il bromuro si ottiene mescolando la retinafta col bromo e separandone l' eccesso che si è posto di quest' ultimo con la distillazione e la coobazione. Le due combinazioni rassomigliansi perfettamente. Si lavano con acqua e si fanno disseccare nel vòto sull' acido solforico. Formano liquidi oleacei, pesanti, bruno-gialli, d' odore di rafano, forte, piccante, da eccitare la lagrimazione, è di sapore bruciante. Brucia con fiamma rossa orlata di verde. La loro combustione si effettua difficilmente, e quando si bruciano, se ne volatilizza una parte senza alterazione che riconoscesi all'odore penetrante. Nelle loro esterne proprietà somigliano molto al cloruro di benzoile. Distillati con la calce od anche con la magnesia si scompongono.

Retinile. La sua preparazione con la pirelaina meno volatile si fa presso a poco nell' istesso modo di quello della retinafta, ma offre più difficoltà, poichè l' acido solforico ed il potassio la scompongono fino ad un certo punto. Questa pirelaina contiene anche una porzione di retinafta di cui devesi privare con la distillazione. A tale effetto si sostiene, in ordigno distillatorio ad una temperatura di 140°; in questa maniera la retinafta si svolge con piccola quantità di retinile. Dopo ciò si lascia bollire per qualche istante, prima di cambiare recipiente. È meglio in tutt' i casi frazionare ciò che passa in questo mentre, poichè i primi prodotti potrebbero anche conte-

nere della retinafta. Ciò fatto si tratta prima coll' idrato potassico concentrato in seguito con l'acido solforico, quindi si rettifica, e si ripete molte volte questa serie di operazioni. L' acido solforico ne estrae della naftalina, che gli comunica un cloro rosso superbo nel tempo della prima mistione; ma scioglie anche in ciascuna operazione una piccola quantità di retinile, e la parte sciolta annerisce l' acido e si scompone. E però egli è tempo d' interrompere la ripetizione del metodo di depurazione quando l' olio non più si colora. In fine si distilla sul potassio, ciò che non deve essere ripetuto più di tre volte, poichè il potassio si copre anche nell' olio puro di una crosta oera che finisce col distaccarsi, e sembra contcoere del carbone e del potassio. In questo modo purificato, possiede le proprietà seguenti: Forma un liquido limpido, senza colore, meno fluido della retinafta, ha odore differente da quest' ultima, ed un sapore bruciante un poco amaro. Il suo peso specifico è di 0,87, a 13°. Il suo punto di ebollizione è di 150°. Il peso specifico del suo vapore è di 4,244. Il retinile si comporta con lo zolfo, il iodo, ed il cloro come la retinafta. Si mescola agli olii e scioglie le resine. Composizione:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	90,25	9	90,17
Idrogeno	10,05	12	9,83

Peso atomistico = 762,82. Il suo vapore è formato di:

9 vol. vapore di carbonio	= 7,5852
12 vol. gas d' idrogeno	= 0.8255
Condensati in 2 volumi	= 8,4188

di cui la metà = 4,2054, risultamento concordante coll' esperienza.

Trattato nello stesso modo come la retinafta col cloro dà un cloruro simile, ma dà un odore molto più debole e del tutto differente. L' acido nitrico anche l' attacca senza l' aiuto del calorico; ma a caldo l' azione è molto più viva. In questa operazione si svolgono dei vapori rossi e dell' acido prussico, e l' olio si scioglie del tutto in un liquido pressochè senza colore. Col raffreddamento se ne separano dei fiocchi bianchi di cui una parte s' innalza alla superficie ed un' altra si precipita e che, dopo la lavanda, somiglia ad un grasso. Questi fiocchi si sciolgono istantaneamente nell' idrato potassico, la soluzione che è rossa, dà un precipitato dello stesso colore coo gli acidi.

Nella fabbrica di gas si dà il nome di *olio fisso* alla porzione dell' olio grezzo che distillasi fra 280° e 350°. È un liquido oleaceo, denso, giallo bruno, con tinta azzurra su gli orli e cambiante. Sovente è torbido. Nella fabbrica si purifica agitandolo con forte lisciva di potassa caustica; che segna 41° all' areometro di Beaumé, dopo di che si adopera per dipingere le case e le impalizzate. L' alcali ne estrae dell' acido acetico, un poco di creosoto ed una sostanza bituminosa. La parte insolubile nell' alcali è mescolanza di una piretina poco volatile, di naftalina, di retinafta, di retinile e di un

altra sostanza cristallizzabile che forma la massa principale di quello che somministra l'olio grezzo secondo che il suo punto d'ebollizione ha sorpassato 320°. Il primo di questi due nuovi corpi ha ricevuto il nome di *retinole*, e l'altro quello di *metanaftalina*.

Il *retinole* si ottiene sottoponendo l'olio fisso ad una distillazione frazionata, e non tenendo conto delle parti che si svolgono al principio ed alla fine, poichè la prima contiene molta quantità di naftalina e l'altra della metanaftalina. Ma la porzione di mezzo richiede anche molte distillazioni frazionate, prima di dare un prodotto in qualche modo puro. Pelletier e Walter hanno ripetuto 12 volte la distillazione. Malgrado questa purificazione, il prodotto ritiene ancora della naftalina, ciò che richiede che si tratti successivamente con acido solforico concentrato, e con lisciva potassica, che rettificasi in seguito e ripetisi questa serie d'operazioni sino a che si ottenga un liquido scolorato, che entra in ebollizione a 238°. Ma l'acido solforico agisce sul retinole come sul retinile e può finire con distruggerlo compiutamente, se ripetesi troppo spesso la depurazione. Per tutto quel tempo che il retinole contiene ancora del retinile, l'acido solforico lo colora in rosso quando non ve ne ha più gli comunica un colore verde. Mi sembra che diminuirebbero considerevolmente il numero di queste ripetizioni interminabili se si cominciasse dal sostenere l'olio fisso, in una storta, ad una temperatura di 160° nel mentre vi si farebbon passare costantemente dei vapori d'acqua. Mi sembra probabile in questo rincontro che la retinafta, il retinile e e la naftalina sarebbero pressochè compiutamente trasportati dai vapori acquosi. Ma sembra che i chimici francesi non hanno affatto saggiata la distillazione con l'acqua. Del resto, questa oparazione non è senza difficoltà quando evvi sull'acqua un liquido più leggiero, poichè in questo caso l'ebollizione si fa con salti.

Il retinole è un olio senza colore, limpido, poco fluido, grasso al tatto, senza odore, senza sapore, e di un peso specifico di 0,9. Si ammette che bolle a 238°; ma il suo punto d'ebollizione compreso fra 136° e 244 non può essere determinato con precisione, poiche a ciascuna distillazione si scompone una piccola quantità di retinole in due prodotti volatili differenti. Il retinole si svapora lentamente all'aria, e forma sulla carta delle macchie grasse che a poco a poco spariscono. Il peso specifico del suo vapore è di 7,11. A caldo, scioglie il solfo ed il iodo in quantità maggiore dei corpi precedenti, poichè può essere riscaldato più fortemente. Col raffreddamento deposita il solfo in cristalli trasparenti. il potassio non l'altera. Se questo corpo vi si annerisce contiene retinile. Ad una temperatura prossima al suo punto d'ebollizione forma col cloro una combinazione vischiosa, trasparente e priva di fluidità al calor dell'ambiente. In questa operazione si svolge dell'acido idroclorico. Il cloruro ha un debole odore di rose, si precipita al fondo dell'acqua, senza disciogliervisi, e brucia più difficilmente dei corpi precedenti. L'acido nitrico scompone il retinole mediante il calore; non si effettua svolgimento sensibile di acido prussico, e rimane un prodotto oleoso, fortemente colorato. Assorbe due volte il suo volume di gas acido solforoso. Gl'idrati degli alcali non l'attaccano, si mescola agli olii e scioglie le resine. Il

caoutchouc vi si scioglie facilmente, anche a freddo, ma perde la sua elasticità. Il copale vi si gonfia, ma non vi si discioglie affatto. Composizione:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	92,49	1	92,35
Idrogeno	7,76	1	7,65

Contiene per conseguenza un numero eguale di atomi di carbonio e d'idrogeno. Riguardo al numero assoluto degli atomi, il peso specifico del vapore può farlo determinare; poichè;

8 vol. vapore di carbonio	= 6,7424
8 vol. gas idrogeno	= 0,5504
Condensati in 1 volume	= 7,2928

Segue da ciò che la sua formola deve essere $C^8 H^8$ o $C^{16} H^{16}$. Questa ultima formola è esatta se, come si osserva incontestabilmente pei corpi precedenti, l'atomo corrisponde a 2 volumi. Non si può per anco pecisare quale di queste due formole è la vera.

La *materia solida* è il prodotto che si svolge dall'olio grezzo quando il punto d'ebollizione ha sorpassato 320°. È verde-azzurro, ha la consistenza del burro e si compone di naftalina e di metanaftalina rammollita col retinole. Con la rettificazione, passa prima della naftalina e del retinole, quindi quando, il punto d'ebollizione si è molto elevato, un fumo bianco che si fissa nel collo della storta, se è molto freddo, sotto la forma d'una cera. Ad una temperatura anche più elevata, quando il vetro della storta comincia a rammollirsi, passano prima dei vapori verdi, ed immediatamente dopo dei vapori gialli che si mescolano alla metanaftalina, se non cambiasi recipiente. La sostanza gialla è un prodotto finale ordinario della distillazione delle materie resinose (vedi *Crisene*). Essa forma un deposito arancio.

Ordinariamente la metanaftalina raccolta contiene un poco di retinole, di cui si deve privare comprimendola tra doppii di carta sugante. Si scioglie in prosieguo la metanaftalina nell'alcool anidro bollente, si mescola la soluzione col nero animale, e dopo averla filtrata bollente si lascia cristallizzare col raffreddamento. Dopo la cristallizzazione che deve essere ripetuta una o due volte, si tritura la metanaftalina con l'acido solforico concentrato, col mezzo della quale le ultime traccie di retinole si sciolgono e si scompongono. Quindi si fa fondere a bagno-maria, e si lascia rapprendere tostochè si è radunata alla superficie dell'acido; si decanta in questo mentre l'acido, si lava la metanaftalina con acqua e si scioglie nell'alcool per farla cristallizzare. Si riconosce che è pura quando triturata con l'acido solforico, non diviene rossa, nè verde; il primo colore dinota la presenza della naftalina, l'altro quello del retinole.

La metanaftalina è bianca, cristallizza in foglie di lucentezza iridiscente, non ha sapore, e dà un debole odore di cera. Si fon-

de a 67°. Dà una massa cristallina solidificandosi. Bolle a 325. È insolubile nell' acqua, poco solubile nell' alcool freddo, solubilissimo nell' alcool anidro bollente, più solubile anche nell' etere, l' olio di terebintina, la retinafta, il retinile e il retinole. Si mescola con la fusione al solfo, non è alterata dal potassio, non si scioglie nell' idrato potassico e non è attaccata dall' acido solforico freddo; ma quest' acido la carboniaza, con isviluppo di acido solforoso, mediante l' ebolliaione. L' acido nitrico bollente la trasforma in un corpo resinoso, giallo d' ocra. Il gas cloro che si fa passare nella metanaftalina fusa svolge del gas acido idroclorico, e la trasforma in un corpo rèsinoso verderognòlo, meno solubile nell' alcool della metanaftalina. Composizione.

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	93,71	5	93,87
Idrogeno	6,29	4	6,13

Ha per conseguenza la stessa composiaione della naftalina, quindi il nome di metanaftalina. Dumas ha ripetuto le analisi dei corpi di cui è quistione in questo articolo, le ha trovate tutte esatte eccettuata quella della metanaftalina dalla quale egli ha ottenuto 93,3 di carbonio, e 7,0 d' idrogeno. Da questo dato deduce la formola $C^{16}H^{14}$, che, se è esatta, indica che la metanaftalina si distingue dal retinole, $C^{16}H^{16}$, poichè essa contiene 1 equivalente di meno d' idrogeno. Dumas propone di sostituire al nome di metanaftalina quello di *retisterena*.

Prodotti della distillazione del succino.

L' acido succinico, e l' olio di succino, che fanno parte di questi prodotti sono adoperati in medicina, per il che spessissimo i farmacisti eseguono la distillazione del succino. Drapiez ha sottoposta questa operazione ad un esame particolare, e si è servito a questo effetto del succino di Trahenieres.

S' introduce il succino in una storta di vetro, di porcellana o di ferro, si riscalda lentamente, si svolge dapprima un' acqua acida, quindi si condensa nello stesso tempo dell' acido succinico nel collo della storta, e passa nel recipiente un olio senza colore; in seguito si distilla un olio bruno poco fluido, e verso la fine dell' operazione, si deposita un leggiero sublimato giallo nella parte posteriore del collo della storta. In tutto il tempo della distillazione, si svolge un poco di gas; ma secondo Drapiez il suo peso non si eleva al di là di 0,014 di quello del succino e dice che consiste in gas oliofacente puro, ciocchè sembra dubbio, attesochè contiene una gran quantità d' olio pirogenato ridotto in vapori; il liquido acido contiene, oltre l' acido succinico, dell' acido acetico, di cui Drapiez valuta il peso a 0,015 di quello del succino. Il peso dell' acido succinico che, come di sopra ho detto, esiste bello e formato nel succino, e non è prodotto della distillazione, s' eleva a circa 0,0465 di quello del succino (1).

(1) Secondo un' indicazione di Barthe, si ottengono due volte tanto d' acido

Olio empireumatico. È bruno giallognolo, poco fluido, e la parte di quest' olio che distilla in ultimo è vischiosa e priva di ogni fluidità. Ha odore particolare, distintivo. Distillato coll' acqua dà, sebbene difficilmente, una pirelaina senza colore, poco solubile nello spirito di vino, solubile nell' alcool anidro ed inalterabile col solfato ferrico. La Farmacopea svedese prescrive purificar l' olio pirogenato mescolando la massa empireumetica con carbone di legno, e distillandola ad un dolcissimo calore, fino a quando l' olio che passa comincia ad essere colorato. La pirelaina così ottenuta riceve il nome d' *olio di succino rettificato*. Se sciogliesi una parte di succino purificato in 24 parti d' alcool di 0,83, e si mescola la soluzione con 96 parti d' ammoniaca caustica di una densità di 0,916, l' olio pirogenato è precipitato dall' alcool con l' acqua dell' ammoniaca, ma quest' ultima lo ritiene sotto forma d' una soluzione emulsiva, e l' odore dell' ammoniaca si trova modificato perciò in modo particolare. Questo liquore emulsivo è l' *acqua di* Luce, tanto conosciuta, che si adopera come eccitante nelle sincopi.

Drapiez trattò l' olio empirenmatico coll' alcool che s' impadronì di una mescolanza d' olio e di resina pirogenata che precipitò con acqua per sottoporla all' analisi. La trovò composta di 75,53 di carbonio, di 14,04 d' idrogeno e di 10,63 d' ossigeno. Trattata coll' etere, questa piretina cedelte a questo liquido un corpo solubile, che rimase dopo l' evaporazione dell' etere sembrò essere identico con la piretina del bitume di succino di cui è stata quistione nella pagina 634. Questa resina era composta di 78,8 di carbonio, di 12,82 di idrogeno, e di 8,58 d' ossigeno. La porzione di sostanza insolubile nell' etere consisteva in una massa gialla, cristallina, brillante, opaca, senza odore ed insipida. Era composta di 79,87 di carbonio di 14,92. d' idrogeno, e di 5,21 d' ossigeno. Il peso dell' olio empireumatico prodotto nel corso della distillazione, s' eleva, secondo Drapiez a 0,512 di quello del succino; questa quantità era composta di 0,165 d' olio fluidissimo, e di 0,347 d' olio poco fluido. Quest' ultimo dava 0,075 dal peso del succino della sostanza cristallina insolubile nell' etere. Il carbone che rimane dopo la distillazione, pesa 0,395.

Piretina cristallizzata. La sostanza gialla che si sublima verso la fine della distillazione del succino, sembra essere la parte cristallina dell' olio empireumatico, del quale abbiamo parlato. È stata scoverta da Vogel che l' ha chiamata *resina volatile di succino*. L. Gmelin, e dopo lui qualche altro autore alemanno, l' hanno chiamata *canfora di succino*. Il miglior modo per otteneria allo stato puro, consiste a ricavar il sublimato giallo dalla storta, con le precauzioni necessarie per non fare che si mescolasse con gli altri prodotti della distillazione, e farlo bollire lungo tempo con acqua per privarlo di tutto l' olio pirogenato; in seguito si fa fondere, e quando si è raffreddata riducesi

succinico, se prima di effettuarsi la distillazione, si torrefà il succino con l' acido solforico. Su 2 libbre di succino grossolanamente polverizzato si versan dieci dramme di acido solforico allungato con 10 dramme d' acqua, e si torrefà il succino in un vaso schiacciato, sino a quando ha preso un colore bruno di caffè, dopo di che s' introduce nella storta per distillarlo.

in polvere e si spossa coll' etere, che rimane la piretina cristallizzabile in massa gialla, che ha le seguenti proprietà: Entra in fusione fra 80° e 100°, e si sublima a quest' ultima temperatura senza scomporsi e senza restare residuo; dopo la sublimazione prende la forma di pagliuole brillanti e gialle. Va al fondo dell' acqua nella quale s' introduce, ed aderisce un poco ai denti quando si mastica. Non ha odore nè sapore, e non si scioglie nell' acqua, nè nell' alcool freddo; nondimeno quest' ultimo ne scioglie piccola quantità quando la piretina è mescolata con olio pirogenato. Richiede 320 parti di alcoole bollente per isciogliersi, e col raffreddamento 1/3 della parte sciolta si precipita. L' etere ne scioglie egualmente 1/320 sia a caldo, sia a freddo. L' olio di succino purificato la scioglie a caldo e col raffreddamento la piretina cristallizza. Sciogliesi nell' olio di lavanda, e l' alcoole non la precipita da questa soluzione. Gli olii grassi la sciolgono egualmente. Riscaldata fino a 100° a contatto dell' aria, si accende e brucia con fiamma. L' acido nitrico la trasforma, a caldo in un corpo resinoide, e durante il raffreddamento l' acido deposita una sostanza granosa. Gli alcali non la sciolgono affatto; nondimeno l' idrato potassico in soluzione alcoolica ne scioglie una piccola porzione con l' aiuto del calore; ma durante il raffreddamento tutto quello che si era sciolto si precipita sotto forma resinoide.

Muschio artificiale. Si ottiene versando a goccia a goccia 3 parti di acido nitrico fumante su di una parte d' olio di succino non rettificato. L' olio è trasformato, dall' acido che si scompone, in una resina acida che s' impasta nell' acqua pura fino a che tutto l' acido eccedente siasi tolto. La sostanza che rimane è di un bruno giallognolo, molle, vischiosa, e di un odore che ricorda quello del muschio; arrossa la carta di tornasole, si scioglie in piccola quantità nell' acqua, ed in proporzione maggiore nell' alcool. Contiene, secondo Setterberg, almeno 3 resine, di cui due sono solubili nell' olio di terebintina bollente. La terza rimane indisciolta. Una delle resine sciolte separasi dall' olio col raffreddamento. La sua quantità è poco considerevole. L' altra può essere ottenuta coll' evaporazione dell' olio. È molle e prende un aspetto setaceo quando s' impasta. Tutte le tre resine danno dei resinati alcalini solubili in acqua e di un sapore amaro. Una soluzione di 1 parte di muschio artificiale in 8 parti di alcool si adopera in medicina.

Prodotti della distillazione degli acidi vegetali e di altre sostanze vegetali combinate o mescolate con basi salificabili ed altri reagenti.

Quando si distillano le materie vegetali mescolate con basi salificabili, si ottengono dei prodotti che differiscono da quelli che risultano dalla distillazione di queste sostanze isolate. La cagione di ciò è 1° che le basi gli sostengono senza alterazione ad una temperatura alla quale vi ha scomposizione senza la loro presenza; 2° se la base è forte, determina la formazione di acido carbonico che ritiene in combinazione; 3° se la base è riducibile ad una temperatura elevata, concorre alla formazione dei prodotti distillatori a gradi superiori di ossigenazione.

Acetati.

Quando si distilla l'acetato piombico o baritico anidro, si condensa nel recipiente un liquore spiritoso particolare che ha ricevuto, a differenti epoche, i nomi d'etere piroacetico, spirito piroacetico, acetona, alcool mesitico, ed alcool acetico. Questo liquido era conosciuto da molto tempo, poichè Becher e Beaumè ne fanno menzione. È stato esaminato in prosieguo dai fratelli Derosne, quindi da Chenevix che ha notata la sua analogia coll'alcoole, gli ha dato per tal ragione il nome di spirito piroacetico ed ha cercato combinarlo con degli acidi per produrre degli eteri. Dopo tempo lo hanno studiato molti altri chimici, segnantemente Trommsdorff, L. Gmelin, Macaire e F. Marcet, Matteucci, Dumas ed in ultimo luogo Liebig e Kane. Liebig ce lo ha fatto conoscere allo stato puro ed ha determinata la sua composizione. Kane ha dimostrato in una maniera più positiva la sua analogia coll'alcool, e ci ha indicato i cambiamenti che prova quando trattasi coi reagenti chimici.

Spirito acetico, alcool acetico, acetona. Si ottiene con la distillazione di molti acetati. Il meglio è prescegliere a quest'uso l'acetato baritico che, secondo Dumas, dà 18,3 per 100 di spirito acetico, e lascia 72, 2 per cento di carbonato baritico, imbrattato di 1, 2 per 100 di carbone. Con lo spirito acetico si ottengono 6, 6 per 100 d'acqua, e si perde 1, 7 per 100 allo stato di gas. Secondo la teorica non dovrebbesi ottenere che dello spirito acetico e del carbonato baritico; l'acqua, il carbone ed il gas risultano da un altro modo di scomposizione dell'acido acetico. Con la distillazione dell'acetato piombicó la quantità dei prodotti accessorî diviene di gran lunga maggiore e si ripristina una notabile quantità di ossido piombico. Nondimeno siccome questo sale è meno costoso dell'altro, si adopera più frequentemente.

Recentemente Liebig e Pelouze hanno notato che l'acido acetico concentrato, portato allo stato di vapore a traverso di una canna ripiena di carbone in polvere grossolana e riscaldata al rosso nascente, si scompone in acido carbonico, in acqua e spirito acetico, di cui si condensano i vapori in un cannello refrigerante circondato di neve. La canna contenente il carbone può anche essere di ferro. In questo modo una quantità data di acido acetico darà lo spirito acetico in maggior copia, e meno imbrattato dei prodotti accessorî di quando si adopera qualunque altro metodo. Se la temperatura è più elevata, l'acido soffre una scomposizione differente.

Ma quale che sia il metodo che si adopera per preparare lo spirito acetico, si ottiene sempre imbrattato d'acido acetico non iscomposto e d'uno o più olii pirogenati, tra quali ve ne ha uno che sarà descritto qui sotto. È mestieri privarlo di queste sostanze. In generale, quando preparasi lo spirito acetico, bisogna raffreddare fortemente il recipiente o il cannello refrigerativo; altrimenti se ne andrà via molta quantità coll'acido carbonico che si svolge nello stesso tempo, e per lo sviluppo del quale il recipiente deve essere tubolato. Il liquore raccolto nel recipiente non ha colore, vi soprannuota una piccola quantità di olio pirogenato bruno, di odore d'aglio disgustevole, e che

si separa mediante un filtro umido. Ma il liquore ne contiene ancora molto in soluzione. Egli è perciò che si mescola con olio d' ulive fresche, si agita bene il tutto, e si lascia il liquore separare di nuovo. L' olio grasso si appropria dell' olio pirogenato, e lo spirito acetico così purificato dà un odore più libero. Per privarlo dell' acido acetico, d' una piccola quantità d' olio sciolto e d' una parte di acqua, si distilla a bagno-maria sull' idrato calcico, desistendo dalla distillazione quando i 2/3 del liquore sono passati. In questo modo si agita un' altra volta coll' olio d' ulive, e si ridistilla. Per questa operazione si può aggiungere un poco di nero animale. — Liebig prescrive, per separare l' olio pirogenato, di mescolare lo spirito acetico con un volume di acqua eguale al suo, e di separarnelo un' altra volta con la distillaizone, dopo di che l' olio pirogenato resta sull'acqua nella storta; ed è mestieri ripetere questa operazione sino a quando lo spirito acetico si separa dall' acqua senza restarvi dell' olio pirogenato. Lo spirito acetico purificato fino a questo punto contiene dell' acqua. Separasi quest' ultima mediante il cloruro calcico che vi si liquefà e rimane lo spirito acetico insolubile nella soluzione salina. Ma per eliminare l' acqua compiutamente, non bisogna versare sul cloruro calcico che una quantità di spirito acetico molto debole perchè una parte del sale s' innalza alla superficie del liquore. Senza questa precauzione, i pezzetti di cloruro calcico discendono nella soluzione acquosa e non vanno più in contatto con lo spirito acetico incompiutamente privato d' acqua. Dopo aver lasciato lo spirito acetico per molti giorni in contatto col cloruro calcico in un vaso turato, si decanta e si distilla a bagno-maria su di una nuova porzione di cloruro calcico.

Lo spirito acetico è un liquore senza colore, fluido, di odore particolare penetrante, che differisce da quello dell' alcool come da quello dell' etere, ma che ricorda un poco quello dell' acetato d' ossido d' etile. Il suo sapore è particolare e bruciante. Ha una densità di 0, 7921 a 18°. Bolle a 55°, 6. Secondo Dumas il peso specifico del suo vapore è di 2,006. È molto infiammabile, e brucia con fiamma bianca e brillante. Non è alterato dall' aria, e si può conservare senza alterazione in vasi per metà ripieni. Si mescola in qualunque porzione all' acqua, allo spirito di vino, lo spirito legnoso e l' etere. Gli alcali non l' alterano. Quando si scioglie dell' idrato potassico nello spirito acetico acquoso l' acqua si porta sull' alcali e lo spirito acetico rimane. Gli acidi, al contrario, lo catalizzano a differenti gradi, come svilupperò in appresso. Non discioglie che piccolissimo numero di sali. Secondo l' analisi di Liebig, è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	62, 49	3	62, 52
Idrogeno.	10, 47	6	10, 27
Ossigeno.	27, 04	1	27, 21

Peso dell' atomo = 366, 366. L' atomo doppio pesa 733, 506. Formola $C^3 H^6 + O$. Differisce dallo spirito di vino perchè contiene un atomo di carbonio dippiù; ma l' idrogeno e l' ossigeno nella stessa relazione; dallo spirito legnoso perchè contiene 2 atomi di carbo-

nio e 2 atomi d' idrogeno dippiù di questi. Il suo vapore sembra essere formato di 2 volumi di radicale, e di 1 volume di gas ossigeno condensati in 2 volumi; poichè,

3 vol. vapore di carbonio	= 2, 5284
6 vol. gas idrogeno	= 0, 4128
Condensati in 2 vol.	= 2,9412
1 vol. gas ossigeno.	= 1,1026
Condensati in 2 vol. di spirito acetico	= 4,0438

di cui la metà 2,0219 molto si avvicina al peso specifico determinato col peso diretto.

Conoscendo la composizione dello spirito acetico è facile anche spiegare la sua formazione mediante l' acido acetico. Un atomo d' acido acetico si divide senza avvanzo in 1 atomo di spirito acetico ed in 1 atomo di acido carbonico; poichè sottraendo da

1 at. d' acido acetico	$= 4C + 6H + 3O$
1 at. d' acido carbonico	$= C \quad + 2O$
vi rimane 1 at. di spirito acetico (1)	$= 3C + 6H + O$

Lo spirito acetico somiglia fino ad un certo punto gli spiriti vinoso e legnoso. Gli acidi lo catalizzano nello stesso modo che questi; 2 atomi di spirito acetico $C^6H^{12}O^2$ perdono 1 at. d'acqua, e si forma un corpo etereo composto di $C^6H^{10}+O$; ma la catalisi difficilmente si arresta a questo punto: 2 atomi d' ossigeno si separano con 4 atomi d' idrogeno, e rimane C^6H^8. Siccome questa scomposizione si effettua con molta facilità, è mestieri rinvenire dei sutterfugi particolari per arrestarlo al primo grado ed ottenere l' ossido etereo $C^6H^{10}O$.

Questi prodotti della catalisi possono essere considerati come scoverti di Kane. Altri chimici, è vero, gli avevano di già osservati prima di lui, ma non ne avevano determinata la natura. Kane ha cominciato su questi principi un esteso lavoro. Communicherò i risultamenti che egli ha finora ottenuto. Ha stabilito per le nuove combinazioni che ha descritte una nomenclatura che qui espongo, tuttavolta senza adottarla. Ha preso per radice la parola *mesite*, con la quale Reichenbach ha dinotato un prodotto della distillazione secca del legno, che egli avea preso prima per lo spirito acetico. Da quivi il nome di d' *alcool mesitico* dato allo spirito acetico. Il radicale dell' ossido etereo ha ricevuto il nome di *mesitile*, e l' ultimo prodotto del-

(1) È specialmente la scomposizione parziale dell' acetato piombico che fa scorgere d' una maniera evidente questo modo di scomposizione dell' acido acetico. Quando si riscalda il sale anidro, si riduce ad una certa temperatura in un liquido limpido, che entra in una ebollizione uniforme dovuta allo sviluppo d' acido carbonico e di spirito acetico. Dopo qualche tempo subitamente si rapprende in massa porosa e bianca che è sotto-sesquiacetato piombico $\dot{P}b^3 \bar{A}^2$ di cui la scomposizione consecutiva richiederebbe una temperatura più elevata. 1/3 dell' acido acetico del sale neutro è per conseguenza scomposto in acido carbonico e spirito acetico, e mediante ciò il sale neutro produce il sotto-sale.

la catalisi C^6H^8 quello di *mesitilene*. Che la derivazione sia più o meno ammissibile, è indifferente, dato che un nome sia breve e di un uso facile nei nomi delle combinazioni; nel rincontro questa condizione non si ottiene. Nell' istesso modo che Dumas deduce il nome dell' etere dello spirito di legno dalla parola μεθυ, vino, così io propongo dedurre il nome dell' etere dello spirito acetico da un altro nome greco del vino, cioè, da οινον, e chiamare il radirale *enile* e l' etere *ossido d' enile*. Per ottenersi l' uniformità nella denominazione dei prodotti analoghi; noi daremo il nome d' *enole* alla misitilene di Kane che è rispetto all' ossido d' enile, quello che l' olio di vino o l' eterole è rispetto all' ossido d' etile.

Ossido d' enile (ossido di mesitile, idrato di mesitilene). Quando trattasi lo spirito acetico con l' acido solforico, l' ossido d' enile si produce, ma in tanta poca quantità ed in uno stato talmente impuro, che questo mezzo non può essere adoperato per vantaggiosamente prepararlo. Il miglior metodo fin qui conosciuto per preparare quest' etere consiste a produrre del cloruro d' enile catalizzando lo spirito acetico con l' acido idroclorico, ed a separare in seguito da questo cloruro, l' ossido d' enile con un alcali. Ecco i particolari di questo metodo. Si dirige una corrente di gas acido idroclorico nello spirito acetico puro ed anidro; il gas è assorbito con molta violenza e ve ne necessita una tanto abbondante quantità, per catalizzare compiutamente qualche oncia di spirito acetico, che l' operazione può durare molti giorni. Si ottiene in questo modo un liquore denso, bruno fosco, che fuma ed odora d' acido idroclorico. Questo liquore è cloruro d' enile impurissimo. Si toglie la maggior parte dell' acido idroclorico con l' acqua fredda, ciò che deve farsi rapidamente, e si scioglie in prosieguo il cloruro nell' alcool; si riscalda dolcemente il liquore, quindi vi si aggiunge una soluzione d' idrato potassico nel l' alcool, fino a quando il liquido reagisce a modo degli alcali. Formasi del cloruro potassico da una parte, e dell' ossido d' enile da una altra parte. Si aggiungono 7 a 8 volumi d' acqua, che precipita l' ossido d' enile, mentre che le sostanze estranee, combinate con la potassa restano nel liquido. Si priva l' ossido enilico precipitato, dal liquore alcoolico aderente, con lavande d' acqua, e dopo averlo disseccato sul cloruro calcico si distilla. Prima passa una piccola quantità di spirito acetico che si raccoglie separatamente; tosto che il punto di ebollizione ha toccato 120° si cambia il recipiente e si continua la distillazione per tanto tempo che il punto di ebollizione non cambiasi; non appena questo punto si eleva, si sospende l' operazione, poichè vi resta nella storta una porzione di enole meno volatile, prodotta con l'azione dell' acqua sul cloruro d' enile.

Preparato in questo modo, l' ossido d' enile ha le seguenti proprietà: È liquido, limpido, senza colore, d' odore aromatico che ricorda quello della menta piperita. A 120° entra in ebollizione e si distilla senza cambiamento. Brucia con fiamma luminosa. È solubile nell' alcool ed insolubile nell' acqua. Le sue altre proprietà sono ancora sconosciute. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	73,60	6	73,88
Idrogeno	10,59	10	10,05
Ossigeno	15,81	1	16,07

L' atomo $= C^6H^{10}+O$, pesa 621,026. Il suo radicale, l' enile, si distingue dell' etile poichè contiene 2 atomi di carbonio di più di quest'ultimo. Per conseguenza l' ossido di enile contiene anche la stessa quantità d' ossigeno e d'idrogeno e 2 at. di carbonio di più dell'ossido d' etile. È inoltre isomerico col corpo volatile ed etereo che sarà descritto più sotto col nome di *metacetona*, e che si forma con la distillazione della resina con la calce, ma lo sorpassa in volatilità e già bolle a 84°.

L'ossido d' enile si combina con gli acidi; ma sembra esser privo della proprietà di neutralizzarli, e non altera punto la lor capacità di saturazione. Queste combinazioni si mescolano con le basi senza che un eccesso di base espelle l' ossido d'enile, e formano in questo modo dei sali differentissimi da quelli che dà l' acido libero, di modo che essi rassomigliano sotto questo risguardo alla combinazione che l'ossido d' etile forma coll' acido fosforico. Co' corpi alogeni l'ossido di enile dà, al contrario, degli eteri particolari, tra quali ve ne sono due che sono stati esaminati.

Cloruro di enile, cloruro di mesitile. Preparato nel modo indicato, forma un liquido bruno oleaceo che dopo essere stato lavato con acqua e digerito ad un dolce calore coll' ossido piombico, è perfettamente neutro e può ottenersi anidro col cloruro calcico. Ma non si può privare delle sostanze estranee con la distillazione, poichè questa operazione lo scompone in maggior parte, e lo trasforma in acido idroclorico ed in enole. La stessa scomposizione si effettua a poco a poco quando si conserva il cloruro d' enile allo stato secco o sottacqua. Per conservarlo sembra necessario che sia circondato da un liquore che contenga dell' acido idroclorico, come il surossido d'idrogeno si conserva con gli acidi. È anche per questa ragione che la scomposizione si effettua rapidamente sino a quando il liquore sia giunto ad un certo grado di acidità. Ecco il modo adoperato da Kane per ottenerlo. Si versa lo spirito acetico in un vaso circondato di acqua a 0°, e si aggiunge a poco a poco del percloruro di fosforo, $P^2Cl_2^5$; se lo spirito acetico non è del tutto anidro, si genera una reazione violenta, e si forma dell'acido fosforico e dell' acido idroclorico a spese dell'acqua, l' acido idroclorico catalizza lo spirito acetico e produce del cloruro di enile, mentre che l'acido fosforico s' impossessa dell'acqua. Quando la reazione è terminata, si aggiunge anche una piccola quantità di percloruro, quindi qualche goccia di acqua, ciò che determina una novella reazione, e si continua in questo modo fino a quando si è adoperato due volte tanto di percloruro che di spirito acetico. Si lascia novellamente raffreddare del tutto la mescolanza, quindi vi si aggiungono 3 a 4 volumi di acqua. Mediante ciò il cloruro di enile si precipita sotto forma di un liquore pesante, debolmente gialliccio, oleaceo, che si

sottomette ad una pronta lavanda di acqua, e si dissecca in prosieguo sul cloruro calcico che non vi si scioglie. In questo stato il cloruro di enile è tanto puro quanto si può ottenere, poichè la distillazione non può più oltre purificarlo. Kane non ha indicato le sue proprietà. L' ha trovato composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	47,27	6	47,66
Idrogeno	6,67	10	6,49
Cloro	45,88	2	45,05

Il suo atomo, $= C^6H^{10}+Cl^2$, pesa 963, 68. La sua scomposizione in H_2Cl_2 e C^6H^8 (enole) con la distillazione, è per conseguenza facile a spiegarsi. Il cloruro d' enile è stato prodotto per la prima volta da Chenevix, che tuttavolta non lo ha studiato più da vicino.

Ioduro di enile (ioduro di mesitile). Si ottiene versando sul iodo in un cannello sugellato a fuoco da un capo, 2 parti in volume di spirito acetico, e vi si aggiunge un pezzo di fosforo molto grande. La massa si riscalda dolcemente, ed allorchè tutte le reazioni sono terminate, si agita il liquido con acqua. Questa separa il ioduro in forma di liquido senza colore, oleoso, di cui le altre proprietà non sono state studiate. Questa combinazione non ha peranco molta stabilità; si scompone in iodo ed acido idroiodico, enole e carbone. Ma l' azione scomponente dell'aria sull' acido idroiodico potrebbe avere anche parte in questo fenomeno.

Kane crede aver prodotto del *solfuro di enile* distillando una soluzione di cloruro d' enile nell' alcool col solfoidrato potassico, ciò che gli ha dato un prodotto giallo, leggiero, formato da una mescolanza di ossido di enile, di cloruro di enile, e di un corpo dotato di cattivo odore che ha depositato in prosieguo dello zolfo. — Quanta probabile sia l' esistenza di un solfuro di enile, per prepararlo, non si dovrebbe intanto adoperare che del monosolfuro di potassio., KS, e sciogliere il cloruro d' enile nell' acqua e non nell' alcool, senza di che si potrebbe formare del solfuro d'etile.

Combinazioni dell' ossido di enile con gli acidi. Fin qui noi non conosciamo che le combinazioni coll' acido solforico e con gli acidi di fosforo, donde non si può dedurre conseguenza sul modo con cui l'ossido di enile si comporta nelle combinazioni con gli acidi a radicali composti che non sono stati ancora esaminati. Io ho detto che l'ossido di enile si combina con gli acidi senza neutralizzarli e senza cambiare la loro capacità di saturazione; ma modifica considerevolmente le loro proprietà come acidi.

Ossido di enile ed acido solforico. Quando l' acido solforico catalizza lo spirito acetico, si forma in verità, dell' ossido di enile, ma questo forma coll' acido solforico un corpo acido, che più non abbandona l' ossido di enile senza catalizzarlo dippiù, ed è questa circostanza che fa in modo da non potersi adoperare l' acido solforico per preparare l' ossido di enile libero. Secondo la quantità d' acido solforico adoperato si ottiene l'acido combinato in due proporzioni differenti con l' ossido d' enile; una di queste combinazioni è com-

posta di 1 atomo di ossido di enile, e di 1 atomo di acido solforico, e neutralizzasi un atomo di base; e l' altro, composto di 1 atomo di ossido di enile e 2 atomi di acido solforico, neutralizza 2 atomi di base; ciò che dà due serie di sali analoghi, che nella composizione non differiscono che per la proporzione ineguale dell' ossido inorganico. Noi daremo alla prima combinazione il nome di *acido enilo-solforico* (Oeniloxyd-Schwefelsaeure) ed all' altra il nome di *acido enilobisolforico* (Oenisloxyd-Doppelschwefelsaeure). Kane chiama queste combinazioni rispettivamente *Sulfomethylic-Acid e Persulfomethylic-Acid.*

Per preparare l' acido enilosolforico, si mescola a poco a poco lo spirito acetico con la metà del suo volume di acido solforico concentrato, agitando con cautela l' acido dopo ciascuna addizione, in modo da produrre una mescolanza intima, si allunga il liquore con acqua; quindi si satura, secondo il metodo ordinario, col carbonato calcico, baritico o piombico. Per ottenersi l'altro acido è mestieri adoperare due volte tanto acido solforico concentrato che lo spirito acetico, sebbene è sempre a temersi che l' acido enilobisolforico non contenga dell' acido enilosolforico, che sembra risultare da affinità più forti e si forma in preferenza. Scomponendo esattamente i sali baritici sciolti coll'acido solforico si ottengono gli acidi disciolti; ma isolati dalle basi non sembrano avere molta stabilità. Kane non ha provato concentrarli nel vôto sull'acido solforico, ha egli cercato produrre questo effetto col calore, ma in questo riscontro si sente tutt' assieme l' odore dell' ossido di enile, l' acido solforico diviene libero, e se continuasi l' operazione, il liquore si annerisce.

L' enisolfato calcico, $\dot{O}e^{6}_{10} + \dot{C}a\dddot{S}$, è l' unico sale di questo acido che fin qui è stato esaminato. È solubilissimo nell' acqua, e quando si lascia raffreddare una soluzione molto concentrata a caldo, si rapprende in massa di cristalli delicati, che contengono 7,2 per 100 o 1 atomo d' acqua che può eliminarsi col calore. Quando si bagna il sale secco d' acido nitrico, si scompone con esplosione. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Calce	23,7	1	24,1
Acido solforico . . .	33,3	1	33,8
Carbonio	30,3	6	31,0
Idrogeno	4,4	10	4,2
Ossigeno	8,3	1	6,9

L'atomo, $= Ca\ OSO^3 + C^6 H^{10} O$, pesa 1478,21

L' *enilobisolfato calcico* $\dot{O}e^{\circ}_{16} + 2\dot{C}a\dddot{S}$, forma una massa deliquescente, granellosa, nella quale si possono distinguere dei piccoli cristalli. Contiene parimenti 1 atomo di acqua che il calore espelle. Composizione:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Solfato calcico	70,50	2	70,20
Carbonio	18,56	6	18,76
Idrogeno.	3,33	10	3,05
Ossigeno	7,65	1	8,16

L' atomo = $2CaO\ SO^3 + C^6 H^{10}O$, pesa 2335,394.

Il *sale baritico* $\overset{6}{\underset{10}{}}\dot{O}e + 2\dot{B}a\ \dddot{S}$, cristallizza in piccole squame di lucentezza iridiscente. Dà 78,4 per 100 di solfato baritico, supponendo che il sale contiene 3,3 per 100 o 1 atomo d' acqua, questa quantità non avrebbe dovuto elevarsi che a 80 per 100. In conseguenza è probabile che contiene una certa quantità di sale baritico dell' acido precedente.

Non si sono esaminati altri sali di questi acidi. I tre sali che si sono descritti riscaldati s' accendono e bruciano con fiamma, lasciando un sale terroso neutro.

Ossido d' enile ed acidi di fosforo. Kane crede di aver prodotti degli enilofosfati, e degli ipoenilofosfiti; ma la natura di questi sali non sembra essere stata esaminata con esattezza sufficiente.

L' *enilofosfato sodico* s' otterrebbe disciogliendo l' acido fosforico vetrificato nello spirito acetico. La soluzione si effettua con molto svolgimento di calore. Quando in prosieguo si satura il liquore con la soda formasi in poca quantità un sale, che Kane prende per enolofosfato sodico, ma senza indicare in che differisce dal fosfato sodico che si forma nello stesso tempo. Cristallizza in belle tavolette romboidali, fa effloroscenza all' aria, senza ridursi in polvere, e si fonde col calore nella sua acqua di cristalizzazione, di cui perde in prosieguo 22,2, per 100, lasciando un sale secco e bianco, che dà 48,8 per 100 di fosfato sodico con la calcinazione. Kane prende per ispirito acetico la perdita dovuta alla calcinazione. Dopo ciò egli considera il sale come composto di:

	Calcolato.
1 atomo di fosfato sodico	49,7
1 atomo di spirito acetico	28,4
5 atomi d' acqua	21,9

ciò che convien coll' esperienza; ma siccome l' ossido di enile non altera la capacità di saturazione degli acidi, è chiaro che il fosfato sodico conserva in questo sale la stessa affinità superiore per 1 atomo d' acqua che nel fosfato sodico ordinario, e per conseguenza il sale è formato di $\overset{6}{\underset{10}{}}\dot{O}e + Na\ 2\ddot{\ddot{P}}2 + 6\dot{H}2$, ciò che concorda anche coll' analisi.

Acido ipooenilofosforoso. Quando distillasi lo spirito acetico col iodo e col fosforo, come nella preparazione del ioduro d' etile, mediante lo spirito di vino, si svolge molta quantità d' acido idriodico, e passa nel recipiente un ioduro enilico impuro, che non è men difficile a purificarlo del cloruro prodotto con l' acido idroclorico; ma se l' acido è stato adoperato in eccesso, rimane nella storta un liquore denso, senza colore, che col raffreddamento si rapprende in massa asbestiforme, composta di lunghi aghi cristallini, al di sotto della quale si rinviene, in iscaglie cristalline di un lucido d' oro, una sostanza di cui sarà quistione in appresso. I cristalli ad aghi sono l' acido nuovo, probabilmente allo stato idrato. Non si sono praticati esperimenti con quest' acido allo stato isolato.

Ipoenilofosfilo baritico. Quando trattasi la massa coll' acqua l' acido si scioglie ed il corpo giallo resta. Separansi con la filtrazione. La soluzione è limpida e senza colore. Vi si aggiunge a poco a poco della barite, e quando l' acido si avvicina alla saturazione si precipita una parte del sale formato. Dopo la compiuta saturazione vi rimane ancora molta quantità di sale nel liquore. È perciò si riduce con l' evaporazione ad un piccolissimo volume, e si mescola con l' alcool bollente un poco acquoso; il novello sale rimane indisciolto, mentre che si scioglie del ioduro potassico, provveniente dall' acido idroiodico ritenuto dal liquore nella storta. Per privare il sale dell' ultima traccia di questo ioduro, si lava anche una o due volte con l' alcool bollente. Si conosce che è puro quando non più s' imbrunisce con l' acido nitrico.

Il sale baritico ottenuto è una polvere cristallina, simile all' amido, e perfettamente neutra. Sottoposta all' azione del calore, si accende e brucia con fiamma fosforescente, e quando si estingue lascia un residuo nero; ma quest' ultimo imbianchisce con la calcinazione. Il sale è solubile nell' acqua, ma la soluzione si effettua con tale lentezza, che si direbbe insolubile. L' acido nitrico l' ossida con molta violenza. Ossidandola con quest'acido se ne determina la composizione; ha dato 74,5 a 75,27 per 100 di fosfato acido di barite, che sciolto con la acido nitrico, quindi precipitato con l' acido solforico, ha dato 43,8, a 44 per cento di solfato baritico. L' analisi con la combustione ha dato da 19, 5 a 20,4 di carbonio, e 3,65 a 4 per 100 d' idrogeno. Dopo ciò, e senza aver determinato in particolare la quantità di fosforo, Kane ha calcolato la formola $BaO\ P^2O + C^6 H^{10}O + H^2 O$, che dà per la composizione su 100 parti:

Fosforo	17,972
Barite	43,840
Carbonio	21,013
Idrogeno	8,430
Ossigeno	13,745

Sebbene questi numeri concordano con le quantità determinate con l' analisi, son però in opposizione con una circostanza che sfugge facilmente all' attenzione. In fatto la quantità del fosfato baritico che rimane dopo l' ossidazione con l' acido nitrico permette anche di calcolare il contenuto di fosforo, allorchè il contenuto di barite è conosciuto. Or, la quantità di fosforo che si trova in questo modo col sale che ha dato il più gran residuo, non sorpassa 13,76 per 100 del peso del sale. Se il sale contenesse 2 atomi di fosforo per 1 atomo di barite, il residuo dell' ossidazione con l' acido nitrico peserebbe 84,723 per 100. Risulta da ciò che la composizione di questo sale non è tale come ci viene indicata dal calcolo. Siccome 1 atomo di fosforo pesa quasi il doppio d' un atomo di ossigeno, il calcolo s' accorderebbe benissimo con la formola $(BaO)^2 P^2 O^3 + 2C^6 H^{10}O + H^2 O$. Ma l'inesattezza di questa formola risulta egualmente dal residuo dell' ossidazione con l' acido nitrico che in quel punto è molto grande ed indica che avvi più fosforo. Ciò che vi è di più probabile ancora

si è che questi due gradi differenti di ossigenazione del fosforo sono in questo rincontro combinati con l'ossido di enile, e che per conseguenza il composto in quistione è mescolanza di due sali baritici poco solubili. Si vede che la composizione di questo corpo acido deve essere considerata come sconosciuta.

L'*enole* (il mesitilene di Kane), s'ottiene mescolando lo spirito acetico con l'acido solforico, e distillando la mescolanza. Questa riscaldasi molto, se lo spirito acetico è anidro; la massa diviene bruna, ed esala l'odore dell'acido solforoso. Oltre l'enole, si forma dell'ossido di enole che si combina con l'acido, ed una sostanza analoga alla cera, non ancora esaminata più da vicino; questi corpi possono essere separati con l'acqua. Ma non è così facile separare l'enole così preparato dalle sostanze che vi si rinvengono mescolate. Perciò il miglior modo è di mescolare 2 volumi di spirito acetico con 1 volume d'acido solforico concentrato, e distillare la mescolanza ad una temperatura molto ben regolata, poichè altrimenti la massa spumeggia ed esce dalla storta. Quando la maggior parte è passata, si rinviene nel recipiente un liquore acquoso saturato d'acido solforoso, sul quale nuota un olio giallo, il cui volume è circa 1/4 di quello dello spirito acetico adoperato. Quest'olio è l'enole. Chenevix l'avea egualmente prodotto nel tempo delle sue ricerche sullo spirito acetico, ma senza esaminarlo maggiormente.

Dopo aver separato l'enole dall'acqua, si priva dell'acido solforoso lavandolo prima con acqua contenente della potassa, in seguito coll'acqua pura, quindi si riscalda a bagno-maria fino a che se ne svolge anche dell'acqua o dello spirito acetico, finalmente si distilla a bagno di sabbia sino a che il punto d'ebollizione sorpassa 136°. Verso la fine vi resta nella storta la sostanza analoga alla cera. Il prodotto della distillazione si dissecca tra 24 ore col cloruro calcico, quindi si decanta e si rettifica: in questo stato è puro.

L'enole è senza colore, ha odore particolare, distintivo, agliaceo, è più leggiero dell'acqua, bolle a 135°,6; è infiammabile e brucia con fiamma chiara, ma fuligginosa. Gli alcali non vi esercitano alcuna azione. L'acido nitrico lo trasforma in un corpo nuovo che sarà descritto più sotto, ed il cloro gli toglie l'idrogeno e lo trasforma in cloruro di un radicale meno idrogenato. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	90,14	6	90,19
Idrogeno	10,39	8	9,81

L'atomo, $= C^6 H^8$, pesa 533,506. Bisogna intanto notare che questo peso atomistico è basato sull'ipotesi che fa risultare questo corpo dalla sottrazione di 1 atomo d'acqua e di 1 atomo d'ossido d'enile, $C^6 H^{10}O - H^2 O = C^6 H^8$. Ma se ammettesi che risulta direttamente da 1 atomo di spirito acetico con la sottrazione di 1 atomo di acqua, $C^3 H^6 O - H^2 O$, ne risulta $C^3 H^4$, allora il suo atomo pesa la metà meno o 266,753.

Scomposizione dell'enole col gas cloro. Il gas cloro, condotto a traverso dell'enole è assorbito con isviluppo di calore e formazione

d'acido idroclorico; In fine formansi su gli orli dei cristalli, e quando la reazione del cloro è terminata, si rinviene un tessuto d'aghi cristallini, che contengono una piccola quantità d'enole, e la difendono dalla consecutiva azione del gas. La nuova combinazione si scioglie fino a saturazione nell'etere bollente che ritiene l'enole, e deposita la combinazione in cristalli, col raffreddamento. Per separarne le ultime traccie, è necessario ripetere questa cristallizzazione molte volte. Kane vuole che si eseguisse in ogni volta la disseccazione con la pressione tra fogli di carta sugante, e non con l'esposizione all'aria Questi cristalli sono prismi senza colore a quattro pani, similissimi a quelli del bisolfato di chinina. Possono essere sublimati senza alterarsi, ma richiedono per tale oggetto una temperatura molta elevata. Sono insolubili in acqua. Non sono alterati dagli alcali, si possono sublimare nel gas ammoniaco. Non soffrono scomposizione di sorta coll'idrato potassico sciolto nell'alcool. Contengono:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	49,15	6	48,867
Idrogeno	4,34	6	3,988
Cloro (perdita)	46,51	2	47,155

L'atomo $= C^6H^6 + Cl^2$, pesa 938,721.

La sua formazione è facile a spiegarsi. Il cloro toglie 2 atomi d'idrogeno al C^6H^8 e 2 atomi di cloro entrano in combinazione con C^6H^6, che rimane. Kane denota questo radicale col nome di *pteleile* da πτελεη, olmo, atteso che nell'umina, che Thomson chiama *ulmina*, riguardando l'apotema dell'estratto della corteccia dell'olmo come identica con l'umina, l'ossigeno trovasi combinato con lo stesso numero di atomi di carbonio e d'idrogeno. Ecco perchè la combinazione col cloro ha ricevuta il nome di *cloruro pteleilico*.

Kane prende per ioduro pteleilico, $C^6H^6 + I^2$, le squame gialle e brillanti che si formano quando distillasi lo spirito acetico col iodo e col fosforo, e che rimangono quando si scioglie mediante l'acqua l'acido contenente del fosforo nella storta. Dopo la lavanda questo corpo forma una polvere gialla. Ad una temperatura vicina alla incandescenza, sublimasi in isquame d'un lucido aureo. È insolubile nell'acqua, ma solubile nell'etere, dal quale cristallizza in isquame d'un lucido d'oro, che perdono lo splendore con la disseccazione. Condotto allo stato di vapore a traverso un cannello di vetro incandescente, si scompone; deposita del carbone sulla parete interna del cannello, e si svolge il iodo, ed una piccola quantità di acido idroiodico. Questa proprietà non sembra conciliarsi con la presunta composizione.

Prodotti della reazione de' corpi ossidanti sullo spirito acetico.

Coll'acido *solforico*, ed il *surossido manganico* lo spirito acetico dà gli stessi prodotti che con l'acido solforico senza il surossido, poichè quest'ultimo rimane senza alterarsi.

L'acido nitrico determina, al contrario, la formazione di prodotti

importanti. L'acido allungato non agisce sullo spirito acetico, e si può separare senza cambiamento, con la distillazione. Ma l'acido concentrato vi agisce tanto violentemente, che quando si tenta di distillarli insieme, tosto producesi una violenta esplosione che rompe il vaso. Nondimeno è facile moderare la violenza di questa reazione. Si mescolano 2 parti di spirito acetico con 1 parte d'acido nitrico concentrato in un matraccio di vetro, e riscaldasi fino a quando la reazione comincia, quindi si tuffa il matraccio nell'acqua fredda, e vi si lascia fino a quando la reazione è cessata, in prosieguo si riscalda una seconda volta fino alla reazione, per poi raffreddarlo di nuovo, e, dopo aver ripetuto un certo numero di volte queste due successive operazioni, si allunga il liquore acido con 5 a 6 volte il suo volume di acqua. Con questo spediente deposita un corpo giallo-pallido, pesante, oleaceo, che si priva di tutto l'acido coll'acqua e che si pone in seguito a contatto del cloruro calcico per eliminare l'acqua. In questa operazione si formano due prodotti, uno fluido l'altro denso. Più la reazione ha fatto progressi più di quest'ultimo si forma. Non si conosce il modo di separarli l'uno dall'altro.

Si ottiene il *liquore fluido* mescolato a piccola quantità di liquore spesso, quando si arresta a tempo l'azione dell'acido nitrico sullo spirito acetico; ma non si può ottenere del tutto privo di questa mescolanza. Ha odore penetrante, e sapore dolcigno, aromatico. Non si svapora quando si riscalda a bagno-maria; ma quando si procura di portarlo all'ebollizione, anche in vaso aperto, brucia con esplosione che rompe il vaso di cui trovansi in seguito i rottami intonacati di carbone; nello stesso tempo producesi un fumo denso bianco e rosso, che tramanda odore di acido nitroso. Da ciò risulta che non si può distillare. Un pezzetto di carta che facciasi distillare con dolce calore dopo averlo bagnato in questo liquido, brucia in modo della carta impregnata in una soluzione di un nitrato e disseccata un' altra volta. Si precipita al fondo dell' acqua. Questo liquido la scompone a poco a poco, ma i prodotti di questa scomposizione non sono stati ancora esaminati. Gli alcali lo sciolgono immediatamente in bruno fosco. Il modo di comportarsi coll' alcool, e l' etere non è stato indicato.

L'analisi di questa sostanza presenta grandi difficoltà e dà inoltre risultamenti incerti a cagione della presenza del liquore denso. In un esperimento Kane trovò 50,43 per 100 di carbonio e 4,35 d'idrogeno, ed in un altro 44,57 di carbonio e 4,02 d'idrogeno. Questi numeri danno le relazioni 6C : 6,664 H e 6C : 634 H, donde Kane conchiude che la relazione può esser = 6C : 6H, attesocchè il liquore più pesante contiene C^6H^8, ciò che deve aumentare il contenuto d'idrogeno. Kane non ha determinato il contenuto di azoto o il grado d'acidificazione di questo corpo, sebbene, questa determinazione forse avrebbe potuto farsi sciogliendo il liquore in un alcali, che avrebbe prodotto un nitrato od un nitrito. Calcolando la composizione della combinazione secondo questi ultimi dati, Kane è giunto alla formola $C^6H^6 + N^2O^3$, che dà 42,8 per 100 di carbonio e 3,5 d'idrogeno, e denota la combinazione col nome di *nitrito pteleitico*. La sua formazione è facile a spiegarsi; lo spirito acetico, catalizzato coll' acido nitrico, passa allo stato di ossido di etile =

$C^6H^{10}O$, 4 atomi d' idrogeno si ossidano a spese di 2 atomi di ossigeno provenienti da 1 atomo d'acido nitrico, ed i due corpi che rimangono, cioè, l' ossido organico C^6H^6 e l' acido N^2O^3 si combinano.

Il metodo indicato non permette d' ottenere il *liquore denso* allo stato puro e privo del liquore precedente; ma è sommamente facile procurarselo senza mescolanza, facendo bollire l' enole coll' acido nitrico per sì lungo tempo che si effettua ancora scomposizione dell' acido. Si rinviene in questo modo, che la sua formazione con la reazione dell' acido nitrico sullo spirito acetico dipende da che l'acido scompone dapprima lo spirito acetico in enole ed in acqua, ed ossida in seguito l' enole, di modo che la produzione simultanea dell' una e dell' altra combinazione mediante lo spirito acetico e l' acido nitrico, risulta dalla doppia catalisi che l' acido fa provare allo spirito acetico.

Quando continuando l' ebollizione si scorge che l' acido nitrico non più svolge gas ossido nitrico coll' enole, si decanta, si lava bene il residuo con acqua, quindi si dissecca sul cloruro calcico. La sostanza preparata in questo modo ha le seguenti proprietà. Forma un liquido giallo-rosso, pesante, denso e poco colante, di un odore penetrante, dolcigno. È poco solubile in acqua. Gli alcali la sciolgono in bruno. Assorbisce il gas ammoniaco, e si trasforma per questo mezzo in massa bruna, resinoide, solubile in acqua; la soluzione in questo veicolo, esposta ad una evaporazione ben regolata può dare dei cristalli di un sale ammonico. La soluzione di questo sale precipita il nitrato argentico in giallo, ma il precipitato passa a poco a poco al grigio, e la menoma aggiunta di alcali libero lo riduce istantaneamente. Questo corpo nuovo è composto di:

	Analisi.		Atomi.	Calcolato.
Carbonio . . .	65,95	63,70	6	64,8
Idrogeno . . .	7,00	7,22	8	7,0
Ossigeno . . .	27,05	29,08	2	28,2

L' atomo = $C^6H^8O^2$, pesa 633,506. Kane lo riguarda come formato di $C^6H^6 + H^2O$, e gli dà, secondo questa formola, il nome di *mesitic-aldeide*, perchè nella composizione, è rispetto all' ossido di pteleile, quello che l' aldeide acetico è rispetto all' acido ipoacetoso. Se questa teorica, è esatta, si potrebbe designare col nome d' *aldeide pteleilico*. Da un' altra parte può essere del tutto considerato come un ossido dell' enole, ed in questa ipotesi ha per formola $C^6H^8 + 2O$ o $C^3H^4 + O$, secondo che 1 atomo di enole contiene 6 o 3 atomi di carbonio. Questi dubbî saranno probabilmente tolti coll' analisi delle sue combinazioni con le basi salificabili.

Spirito acetico e cloro. Quando si tratta lo spirito acetico col cloro, nel modo e con le precauzioni indicate trattando della scomposizione dell' alcool vinoso col cloro, si trasforma, con isviluppo di molta quantità di gas acido idroclorico, in un corpo oleaceo, che è stato descritto la prima volta da Macaire e Fr. Marcet; ed esaminato in seguito da Liebig; e la cui composizione è stata determi-

nata in ultimo luogo da Kane. Questo corpo, riscaldato a bagno-maria per eliminare l'acido idroclorico, e disseccato sul cloruro calcico, ha le seguenti proprietà. È liquido senza colore, pesante, oleaceo, di odore estremamente eccitante che persiste molti giorni, e provoca la lagrimazione. Agisce sulla cute come un vescicatorio, ma le ulcere che produce sono molto più difficili a guarirsi. Bolle a 126°, 5 circa; ma l'ebollizione gli fa provare una scomposizione parziale, mediante la quale diviene bruno ed opaco, sviluppando dell'acido idroclorico. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	28,78	6	28,86
Idrogeno	3,00	8	3,13
Ossigeno	11,69	2	12,53
Cloro	56,83	4	55,82

Kane riguarda la sua composizione come analoga a quella del clorale e lo chiama per questa ragione *mesitic-chloral*. Ma è evidente che non appartiene allo stesso modo di composizione del clorale; lo stesso radicale vi si trova, al contrario, diviso egualmente tra l'ossigeno ed il cloro, e questo radicale è l'enole. Per conseguenza la sua vera formola è o $C^6H^8Cl_2{}^4 + C^6H^8O^4$ o $C^3H^4Cl^2{}_2 + C^3H^4O^2$. — Quando si bagna con la soluzione di un alcali, si scioglie, il radicale cambia il cloro coll'ossigeno dell'ossido, e si ottiene una soluzione di sale potassico del nuovo acido e di cloruro calcico. Il nuovo acido può essere composto, sia di $C^6H^8O^4$, sia di $C^3H^4O^2$. Kane lo chiama *Pteleic-Acid*, e lo riguarda come composto secondo la formola $C^6H^6O^3 + H^2O$. Una simile trasformazione non è affatto impossibile, sebbene differisce del tutto da quella che avviene ordinariamente in casi analoghi. Kane non ha esaminato nè la capacità di saturazione, nè la composizione di questo acido; indica solamente che forma dei sali solubili con gli alcali e con le terre alcaline, che la sua soluzione in acqua è bruna e non ripristina i sali argentici. È probabile che l'analisi di questo nuovo acido e la determinazione del suo peso atomistico faranno conoscere anche il vero peso atomistico di molti dei corpi nuovi che abbiamo descritto.

La formazione di questo corpo col cloro e lo spirito acetico è semplicissima. 1 atomo di spirito acetico, C^3H^6O, perde un atomo doppio d'idrogeno, che forma dell'acido idroclorico con 1 atomo doppio di cloro; vi rimane in questo caso C^3H^4O, che si combina con un atomo doppio di cloro, o, se si vuole, di $C^6H^{12}O^2$, si svolgono 2 atomi doppî d'idrogeno allo stato d'acido idroclorico, ed il residuo si combina con 2 atomi doppî di cloro.

Spirito acetico ed ipermanganato potassico. Secondo l'indicazione di Kane, lo spirito acetico forma con questo sale un sale potassico neutro d'un acido novello, che non è stato ancora esaminato più da vicino. Questo sale scomponesi bentosto in carbonato potassico, ed in sale potassico di un altro acido, del pari nuovo, e non ancora esaminato.

Acetato potassico ed acido arsenioso.

Cadet aveva scoverto, che, quando distillasi l' acetato potassico coll' acido arsenioso, passa nel recipiente un liquore che s' infiamma all' aria. Questa combinazione di cui ho di già fatta menzione nel volume precedente è stata posteriormente esaminata da Bunsen che gli ha dato il nome di *alcarsina*, dedotto d' alcool ed arsenico, poichè lo considera siccome un alcool nel quale 1 atomo d' ossigeno si trova surrogato da 1 atomo semplice di arsenico. I particolari seguenti contengono i risultamenti importanti del lavoro di Bunsen.

Per preparare questo corpo s' introduce in una storta una mescolanza di parti uguali di acetato potassico secco e d' acido arsenioso, e si adatta ermeticamente un recipiente tubolato, dalla tubolatura del quale un cannello di vetro dirige i gas sia all' esterno, sia in un camino che tira bene, poichè è molto nocivo alla respirazione, sebbene non contenga arsenico. Situasi la storta in un bagno di sabbia ed aumentasi a poco a poco il calore in modo da far arroventare la massa verso il fondo; si abbandona in questo punto l' ordigno sino che si raffredda, poichè l' aria arrivando prematuramente sulla massa determina facilmente l'accensione, specialmente delle parti che rimangono nel collo della storta. Nel recipiente si rinvengono 3 strati. Lo strato inferiore è arsenico metallico in polvere imbevuto del liquido che forma lo strato medio. Quest' è un liquido oleaceo, bruno, che forma la maggior parte del prodotto. Contiene l' alcarsina ed un altra sostanz arsenifera. Lo strato superiore è mescolanza di acqua, di spirito e di acido acetico, che tiene una piccola quantità di alcarsina e di acido arsenioso in soluzione. I gas che si svolgono durante la distillazione contengono del carburo idrico, e sebbene sieno privi di arsenico hanno un odore molto eccitante ed incomodo. 100 parti di acetato potassico e 100 parti di acido arsenioso, quando il recipiente è ben raffreddato, danno circa 30 parti di liquore che compone lo strato medio.

Quest' ultimo è preservato dall' accensione per lo strato superiore che lo ricovre. Lo si toglie mediante un sifone ripieno d' acqua di cui si conduce il ramo più lungo per l' estremo inferiore nell' acqua che si rinviene al fondo di un vaso. Con questa precauzione si impedisce l'entrata dell' aria. Il liquido che forma lo strato superiore, e che finisce col seguire, si lava con acqua privata d' aria con l' ebollizione, e raffreddata in un vaso chiuso, dirigendola con un sifone sulla superficie del liquore combustibile, in modo che possa di nuovo effondersi in alto. In prosieguo si agita il liquore a più riprese con acqua non aerata, che rinnuovasi ogni volta, e che si decanta dopo la separazione, in modo che non vi resti più che uno strato sottile. Si ripete questa operazione tante volte finchè l' acqua estrae anche dell' acido acetico. Si ottiene il liquore anche più puro, mescolandolo con alcool che si fa bollire, e si fa raffreddare in un vaso chiuso, e precipitandolo di nuovo con acqua; dopo di che si lava il liquore spiritoso nel modo di sopra menzionato. Il vaso in seguito si riempie d' acqua e si chiude.

L' alcarsina così lavata non è ancora del tutto pura. Per ottener-

la in uno stato di purità perfetta si deve distillare in un' atmosfera di gas idrogeno sull' idrato potassico, o sulla barite caustica. Si soffiano in un cannello due sfere a qualche distanza una dall'altra. In una delle sfere si mettono del pezzetti d' idrato potassico o di barite, quindi curvasi debolmente il cannello tra le due sfere e si assottigliano le due estremità aperte. Ciò fatto si dirige una corrente di gas idrogeno traverso il cannello per eliminare l'aria, si siggilla la estremità vicina alla sfera vòta e si tuffa l' altra punta nell' alcarsina, che monta nella sfera dopo averne cacciato via il gas, riscaldando dolcemeute una delle due sfere. In questo punto si siggilla anche l' altra estremità, e si distilla a bagno-maria raffreddando artificialmente la sfera vòta. Terminata la distillazione i prodotti formati per l' influenza accidentale dell' aria, come anche la combinazione meno volatile d' arsenico, restano con la base. Non si apre l' apparato se non al momento che vuolsi adoperare il prodotto distillato. In questo caso si toglie l' estremità assottigliata del recipiente e si fa uscir fuori il contenuto, riscaldando dolcemente l' altra sfera.

L'alcarsina pura è liquida, senza colore, limpida come l'acqua, eterea e di un gran potere rifrangente. Il suo peso specifico è di circa 1,462 a 15°. Il suo odore è disaggradevole, e ricorda quello dell' arseniuro d' idrogeno; eccita le lagrime e produce nel naso una sensazione d' irritazione che persiste lungo tempo. Quando respirasi lungo tempo l' aria nella quale l' alcarsina ha comunicato il suo odore, taluno sentesi incomodato e prova degli stringimenti di petto. I corpi coi quali giunge a contatto, conservano lungamente il suo odore, e quando l'hanno perduto, si può in essi riprodurre umettandoli. Il suo sapore è analogo al suo odore. Produce forti pruriti sulla cute. È un veleno violento. Ad una temperatura di circa 150° entra in ebollizione, e si distilla senza cambiamento in un' atmosfera privata di ossigeno. Secondo le esperienze fatte nel vòto barometrico, il peso specifico del suo vapore è di 6,516. Sopporta una temperatura di 195°. Riscaldato più fortemente si scompone con separazione di arsenico. Raffreddato al di sotto di — 23° cristallizza in pagliuole di una lucentezza iridescente. È insolubile in acqua alla quale communica il suo sapore ed odore. L' alcool e l' etere la sciolgono facilmente. All' aria esala un fumo bianco e denso, si riscalda rapidamente, prende fuoco e brucia con fiamma pallida e produzione d' acido carbonico d' acqua, e d' acido arsenioso. Una stilla che si lascia cadere da un'altezza di qualche braccio infiammasi pria di toccare a terra. Quando raffreddasi fortemente, o quando l' aria con la quale è a contatto contiene poco ossigeno non si rinnova sovente non assorbe l' ossigeno che con lentezza. In questa circostanza si forma dell' acido arsenioso ed un' altra combinazione di arsenico che è solida solubilissima in acqua e suscettiva di dare belli cristalli. Questi prodotti formansi al menomo contatto di aria, e cominciano subito ad intorbidare l' alcarsina. Si formano anche sotto uno strato di acqua, quando l' aria può rinnovellarsi su questo liquido. Ritornerò più sotto su questo soggetto.

L' alcarsina scioglie il solfo colorandosi in bruno. Si mescola in qualunque proporzione col solfo fuso, ma il raffreddamento fa cristallizzare il solfo in aghi. Scioglie il fosforo a caldo.

La soluzione non è limpida e deposita il fosforo sciolto col raffreddamento. Nel gas cloro l' alcarsina si accende e brucia con fiamma giallo-rossa e fuliginosa, producendo dell'acido idroclorico e del cloruro d' arsenico, e depositando del carbone. Col bromo, si riscalda fino ad infiammarsi e produce una sostanza bruna e fioccosa. Col iodo forma una soluzione scolorata, nella quale si depositano dei cristalli bianchi, che l' aggiunta di una maggior quantità di iodo fa sparire. Alla temperatura ordinaria il potassio vi si mantiene lungo tempo senza alterazione; a poco a poco si svolge qualche bolla di gas ed il tutto s' inspessisce in un magma bianco. Riscaldato con la potassa, detona. L' idrato potassico vi si scioglie e lo colora in bruno. L' acido nitrico rosso e fumante l' infiamma con un brillante fenomeno d' ignizione. Digerito con una soluzione di cloruro mercurico, si trasforma a poco a poco in massa bianca voluminosa. Quando si fa bollire la massa, rimane del cloruro mercuroso indisciolto, e l' acqua deposita, col raffreddamento, delle squame, di una lucentezza iridescente, poco solubili nell' acqua fredda ed inalterabili all' aria. L'alcarsina precipita il metallo dell' ossido mercurico e del nitrato mercuroso. Tutte queste reazioni danno dei corpi nuovi che, in vero, possono rassomigliarsi molto, ma il cui esame per tutt i riguardi è importante.

L' analisi di un corpo tanto alterabile offre molte difficoltà. Non si perviene ad ossidare compiutamente l' arsenico, vi resta costantemente un corpo che non si può separare col solfido idrico, ma che si conosce all' odore, svaporando la soluzione precipitandola col solfido idrico e calcinando la massa. Gli sperimenti praticati per bruciare i vapori di alcarsina con mescolanza riscaldata di clorato potassico, di carbonato sodico, e di vetro polverizzato o non hanno dato combustioni compiute o hanno prodotto esplosioni dannose. La maggior quantità di arsenico che può separarsi con l'ossidazione mercè l' acido nitrico, fu di 64,2 per 100. Bunsen ammise nel principio che l'alcarsina non conteneva affatto ossigeno, e riguardò come arsenico tutta la perdita negli sperimenti di combustione coll' ossido rameico. Il calcolo basato sulla relazione del carbonio all' idrogeno rinvenuto in queste esperienze, lo condusse alla formola C^4H^6As, secondo la quale l' alcarsina sarebbe stata un alcool contenente 1 atomo o 1/2 equivalente d' arsenico in vece di 1 atomo di ossigeno. Ma Bunsen trovò in prosieguo la composizione seguente:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	21,65	4	21,52
Idrogeno	5,34	12	5,27
Arsenico	65,38	2	66,17
Ossigeno	7,63	1	7,04

Questo subbietto sarà ripreso in appresso.

1. *Alterazione dell' alcarsina con l' aria. Alcargene.* Questo corpo è il prodotto dell' azione moderata dell' aria sulla alcarsina. Quando si rimane quest' ultima sottacqua in vaso aperto, assorbisce ossigeno a spese dell' aria che è contenuta nell' acqua e che si rinnovel-

la costantamente, ed il prodotto dell'ossidazione si scioglie in massima parte nell'acqua. È buono, nel principio mantenere il vaso poco aperto perchè l'aria contenuta nell'acqua si rinnovi lentamente; in prosieguo l'aria può affluirvi liberamente. In fine si rinviene l'alcarsina trasformata in massa cristallina. Se si decantava l'acqua prima dell'ossidazione compiuta dell'alcarsina la massa prendeva fuoco e si scomponeva. In questa alterazione, si formano due corpi che sono entrambi solubili nell'acqua. L'uno, che noi andiamo a descrivere, è solido, e cristallizzabile; Bunsen lo ha chiamato *alcargene*. L'altro chiamato *idrarsina* è un liquido etereo che esala un cattivo odore, ma che non è stato esaminato più da vicino.

La più gran parte dell'alcargene rimane in massa bianca, granellosa. Il liquore contiene molto alcargene, e la maggior parte dell'idrarsina. Si decanta. Il residuo cristallino trattasi coll'acqua fredda, che rimane dell'acido arsenioso. Più l'accesso dell'aria è stato libero nel principio della reazione, più acido arsenioso si ottiene. Per conseguenza se ne può diminuire considerevolmente la produzione, restringendo l'accesso dell'aria e rallentando la reazione. La soluzione acquosa è brunastra. Si filtra e si concentra con l'evaporazione a bagno-maria sino a quando solidificasi col raffreddamento. La massa in questo rincontro si scioglie nella minor quantità d'alcool anidro bollente, che deposita poi l'alcargene in cristalli col raffreddamento. Si lavano i cristalli sopra un filtro con poco alcool anidro alla temperatura zero, per privarli dell'idrarsina aderente. Non vi rimane altro che piccola quantità d'acido arsenioso, di cui si privano mescolandola coll'idrato ferrico e sciogliendola nell'alcool freddo. La soluzione si svapora a caldo, ciò che determina la precipitazione della combinazione ferrica sciolta nell'alcool; dopo la filtrazione il liquore, sebbene contiene ancora del ferro, deposita nondimeno l'alcargene puro. Si mescola l'acqua-madre spiritosa all'acqua che nel principio è stata separata dall'alcargene con la decantazione, ed all'alcool col quale i cristalli sono stati lavati, e si svapora un'altra volta, fino a quando la massa si solidifica col raffreddamento. È bruna e contiene molta idrarsina. Si comprime tra doppi di carta sugante che rinnovasi più volte, si estrae il liquore idrarsinifero che ancora vi resta, con piccole porzioni d'alcool freddo, e si ottiene in questo modo l'alcargene secco e bianco. In prosieguo si termina di purificare nel modo indicato di sopra, coll'alcool e l'ossido ferrico, o anche coll'ebollizione con acqua, che si sostituisce a misura che svaporasi, sino a quando i vapori non odorano più d'idrarsina.

L alcargene cristallizzatato dall'alcool ha le seguenti proprietà. Forma prismi quadrilateri obbliqui, lucidi, perfettamente limpidi, senza colore. È senza odore, e presso che insipido. Sopporta una temporatura di 200° senza svolgere sostanza volatile. A questa temperatura si fonde e diviene brunastro; ma in questo caso non si solidifica che a circa 90° in massa cristallina, raggiante. A 230°, si scompone dando i vapori dell'alcarsina, dell'acido arsenioso, dell'arsenico ripristinato ed altri prodotti. L'aria secca non l'altera alla temperatura ordinaria; ma all'aria umida si liquefà. L'acqua e l'alcool acquoso lo sciol-

gono con estrema facilità, l'alcool anidro lo scioglie meno facilmente. Si separa da questo veicolo in cristalli notevoli pel loro volume e per la loro regolarità. L'etere acquoso ne scioglie una piccola quantità che deposita di nuovo in isquame. L'etere anidro non vi ha alcuna azione, e lo precipita dall'alcool.

L'alcargene è un acido sommamente debole, ma si combina con le basi. Gli *alcali* e *le terre alcaline* formano con esso delle masse gommose, non cristallizzabili. Il *sale rameico* è torchino, solubile nell'acqua, e si dissecca nel vòto sull'acido solforico in massa estrattiforme di un colore torchino. Quando si fa bollire la sua soluzione, si annerisce, dopo di che non più si chiarifica col raffreddamento o con la filtrazione. Il *sale ferrico* è solubile nell'acqua. La soluzione è bruna. Quando si concentra, deposita il sale probabilmente allo stato basico.

L'alcargene è poco attaccato dagli acidi. L'acido solforico ne scioglie piccola quantità; ma è sufficiente saturare l'acido per rinvenire senza alterazione la parte che si era sciolta. L'acido nitrico e l'acqua-regia scompongono l'alcargene, ma la scomposizione non è mai molto compiuta perchè tutto il contenuto d'arsenico possa essere precipitato col solfido idrico. Quando conducesi questo gas in una soluzione d'alcargene non si forma affatto solfuro d'arsenico, ma un precipitato torbido latticinoso che il calore riunisce in goccie oleacee di odore agliaceo, simile a quello del solfuro d'etile. L'alcargene non è velenoso. Una ranocchia ne ha sopportato un granello senza accidente, mentre che questo animale sarebbe stato ucciso dopo un ora con 1/10 di granello di acido arsenioso. Secondo Bunsen l'alcargene è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	16,97	4	16,67
Idrogeno	4,88	14	4,76
Arsenico	50,72	2	51,29
Ossigeno	27,43	5	27,28

Bunsen lo considera come un acido acquoso composto secondo la formola: $C^4H^{12}As^2O^4 + H^2O$. Sarebbe stato importante dimostrare l'esistenza di questo contenuto di acqua con sperimenti, per esempio combinando l'alcargene coll'ossido piombico.

Quanto probabile possa essere che a somiglianza dell'azoto, il fosforo e l'arsenico siano suscettivi di entrare come parti constituenti nella composizione di radicali ternari, un esempio unico non basta per far ammettere che posseggono realmente questa proprietà. Inoltre vi ha un altro modo di riguardare la composizione di questo acido che meglio conviene con gli esempi già conosciuti, e che è espresso con la seguente formola:

1 atomo d'un ossido organico	$= 4C$	$+ 12H$		$+ O$
1 atomo d'acido arsenioso	$=$		$2As$	$+ 3O$
1 atomo d'acqua	$=$	$2H$		$+ O$
1 atomo d'alcargene	$= 4C$	$+ 14H$	$+ 2As$	$+ 5O$

Quest' ossido sarebbe nel rincontro un grado d' ossidazione inferiore del radicale dell' alcool.

Quando si mescola una soluzione di alcargene col cloruro stagnoso o con l' acido fosforoso, e si riscalda la mescolanza, l' alcargene perde 3 atomi d' ossigeno ed 1 atomo d' acqua, e passa allo stato di alcarsina, mentre che formasi del cloruro stagnico basico o dell' acido fosforico. Di qui a poco ritornerò sulle conseguenze che risultano da questo fatto.

2. *Alterazione dell' alcarsina con gl' idracidi.* Quando trattasi l' alcarsina con un idracido, l' idrogeno dell' acido si ossida a scapito dell' ossigeno dell' alcarsina, ed il componente elettro-negativo dell' acido, cioè, il cloro, il bromo, il iodo, il fluoro, il cianogeno o il solfo si porta sul composto $C^4H^{12}As^2$, per formare un cloruro, un bromuro, ec. L' uso del calore aiuta molto l' azione. Fra le combinazioni precitate non si è fin qui studiato in particolare se non il cloruro. Si ottiene questa combinazione, trattando l' alcarsina coll' acido idroclorico, e purificando il prodotto distillato nel modo indicato per la depurazione dell' alcarsina. Forma un liquido limpido come acqua, fluido, di odore disgustante e penetrante, e che stordisce. È più pesante dell' acqua. Non si solidifica anche a — 40°; il suo punto d' ebollizione è superiore a 100°, ed a questa temperatura i suoi vapori s' infiammano all' aria. Fuma all' aria, ma l' influenza di questo agente lo trasforma subito in una sostanza evidentemente cristallizzata. È solubile nell' acqua e nell' alcool. Quando si scioglie nell' acido nitrico il cloro può essere del tutto precipitato col nitrato argentico. Il cloruro mercurico precipita dalla sua soluzione nell' acqua delle squame di lucentezza iridiscente che sono solubili nell' alcool. Quando si fanno bollire queste squame con acqua, si forma del cloruro mercuroso, e con i vapori acquosi svolge un corpo volatile di odore estremamente dispiacevole. Quando trattasi il cloruro con una soluzione d' idrato potassico nell' alcool, si forma del cloruro potassico, dell' arseniato potassico, ed un corpo liquido, etereo, solubile in acqua, ed in altri veicoli, che danno un odore disaggradevolissimo, ma non contengono affatto cloro, e sembra essere l' idrarsina di sopra menzionata e non ancora studiata.

Le combinazioni con gli altri corpi alogeni e col solfo sono tutte dei corpi volatili, di odore estremamente dispiacevole, che non si fissano anche a — 40°. Il cianuro è inoltre un veleno violentissimo. Il solfuro si forma, quando si tratta l' alcarsina col solfido idrico, o quando distillasi il cloruro col solfuro baritico ($Ba S^2$). Il solo cloruro è stato analizzato. Ha per formola $C^4H^{12}As^2Cl^2$.

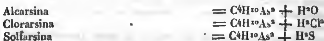
Vi sono molti modi di riguardare la composizione di queste combinazioni. Si possono considerare:

1°. Come combinazioni d acetile con idrogeno arseniato, secondo lo specchietto seguente:

Alcarsina	$= C^4H^6O + As^2H^6$
Cloruro d' alcarsina	$= C^4H^6Cl^2 + As^2H^6$
Solfuro d' alcarsina	$= C^4H^6S + As^2H^6$

Ma questa serie non offre alcuna situazione probabile per l' alcargene, sebbene questo sembra evidentemente composto in modo da doversi situare nella serie delle formole che sono l espressione della verità.

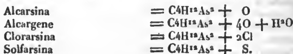
2°. Come formate nel seguente modo, indicato da Bunsen:



Alcarsina	$= C^4H^{10}As^2 + H^2O$
Clorarsina	$= C^4H^{10}As^2 + H^2Cl^2$
Solfarsina	$= C^4H^{10}As^2 + H^2S$

Ma quivi non si rinviene niuna situazione per l' alcargeno, che in questo rincontro avrebbe per formola $C^4H^{10} + As^2O^3H^2O$. Inoltre; simili combinazioni coll'acqua o con gl' idracidi non sono affatto probabili.

3° L' ipotesi che spiega la composizione di questi corpi nel modo più conseguente, non posso dire con certezza, nel modo più esatto, consiste ad ammettere che nei radicali organici l' azoto può essere sostituito coll' arsenico, e che questi corpi hanno per radicale comune il composto $C^4H^{12}As^2$ che si può combinare coll' ossigeno, col zolfo, con corpi alogeni, ec. Secondo questa ipotesi si ha:



Alcarsina	$= C^4H^{12}As^2 + O$
Alcargene	$= C^4H^{12}As^2 + 4O + H^2O$
Clorarsina	$= C^4H^{12}As^2 + 2Cl$
Solfarsina	$= C^4H^{12}As^2 + S.$

Questo modo di composizione concorda del tutto con la trasformazione dell' alcargene in alcarsina coll' acido fosforoso. È probabile che un esame più profondo dell' idrarsina ed in generale dei prodotti della scomposizione di queste combinazioni, farà conoscere la teorica che merita la preferenza. Al presente dobbiamo contentarci delle ricerche, e delle comparazioni di probabilità (1).

Succinati.

Secondo Felice d'Arcet il succinato calcico secco dà con la distillazione un liquido bruno di odore dispiacevole, empireumatico. Quando distillasi questo liquido in un bagno d'olio a 120°, passa nel recipiente un olio pirogenato, che rettificato alla stessa temperatura dà un liquido senza colore privo in gran parte del suo odore empireu-

(1) Bunsen consiglia d' operare all' aria libera quando vogliensi fare sperimenti a questo oggetto, non perchè creda l' odore dispiacevole dell' alcarsina e dell' idrarsina esercitare una particolare azione nociva sulla salute, ma perchè questo odore è talmente disgustante, che non possono continuarsi gli esperimenti, se i vapori puzzolenti non sono portati via con una corrente d' aria libera. Negli esperimenti con l' alcarsina consiglia inoltre tenere in vicinanza un vaso pieno d' acqua pel caso eventuale d'un infiammamento. Le scottature occasionate con l'alcarsina divengono maligne depositandovisi l' acido arsenioso. La miglior cosa è trattare queste scottature con l' idrato ferrico umido mescolato ad un convenevole unguento.

matico. Non pertanto se ne ottiene 2 per 100 del peso del sale. Secondo d'Arcet è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	80,41	21	80,0
Idrogeno.	9,53	32	9,9
Ossigeno.	10,06	2	10,1

Darcet presume che questo corpo sia mescolanza di molte sostanze. Intanto gli dà il nome di *succinone*. Gli altri prodotti della distillazione non sono stati esaminati:

Soverati.

Distillando una mescolanza di acido soverico e di calce, si ottiene, secondo Boussingault, un olio pirogenato, che separato da tutti gli olii pirogenati più volatili che possono svolgersene nel tempo che il punto d'ebollizione s'eleva a 186°, è un liquido senza colore di odore sommamente aromatico. Quest'olio non si rapprende a—12 e bolle a 186°. Il suo vapore pesa 4,392. Assorbe lentamente l'ossigeno dell'aria e si trasforma in acido soverico idrato. L'acido nitrico lo trasforma facilmente in acido soverico. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	76,6	8	76,547
Idrogeno.	10,8	14	10,945
Ossigeno. . . . . . ,	12,6	1	12,518

Secondo Boussingault, sarebbe riguardo all'acido soverico quello che l'olio di mandorle amare è rispetto all'acido benzoico. L'acido suverico, allo stato anidro, essendo composto di $C^8H^{12}O^3$, Boussingault esprime la composizione dell'olio con la formola $C^8H^{12}O+2H$, di modo che secondo la nomenclatura adottata per l'olio di mandorle amare, deve essere chiamato *idruro di soverile*, siccome si dà il nome di benzoile al corpo $C^{14}H^{10}O^2$. Ma manca 1 atomo d'ossigeno nell'olio dell'acido soverico, perchè il paragone sia esatto. Sarebbe più ragionevole considerarlo come l'ossido del radicale C^8H^{14}. In questa ipotesi, si trova successivamente:

4 vol. vapore di carbonio	= 3,3712
7 vol. gas idrogeno	= 0,4816
Condensati in un volume	= 3,8528
più 1/2 vol. d'ossigeno	= 0,5513
Condensati in 1 vol. del vapore d'olio	= 4,4041

e quest'ultimo numero concorda benissimo con quello che risulta dal peso diretto. Nella stessa ipotesi, la trasformazione di $C^8H^{14}+O$ in acido soverico acquoso addiviene perfettamente analoga a quella dell'alcool in acido acetico, 1 atomo d'ossigeno forma acqua con 2 atomi

d'idrogeno, ed il rimanente $C^8H^{12}O$ assorbe 2 atomi di ossigeno per formare l'acido soverico, che si combina con l'acqua. Si è in questo modo dispensato di ammettere un idruro di soverile, ed è possibile che col tempo questo modo d'investigare la composizione dell'olio di mandorle amare sia egualmente riconosciuto inesatto.

Acidi grassi e calce.

Boussy ha esaminato i prodotti della distillazione secca degli stearati, margarati, ed oleati calcici. In questa operazione la base si satura compiutamente d'acido carbonico e quel che rimane di acido passa nel recipiente sotto forma di corpo volatile, che egli chiama rispettivamente *stearone*, *margarone* ed *oleone* secondo i nomi degli acidi.

Margarone. Si mescola esattamente l'acido margarico con 1/4 del suo peso di calce caustica e si distilla la mescolanza. Indipendentemente da una piccola quantità d'acqua, passa un corpo oleaceo che solidificasi col raffreddamento. In fine giunge un prodotto un poco più empireumatico. Nella storta rimane una mescolanza di calce e di carbonato calcico un poco annerito per una piccolissima quantà di carbone. Si purifica il corpo distillato, che è il margarone, con soluzioni nell' alcool e cristallizzazioni ripetute. Ha le seguenti proprietà. Forma cristalli bianchi di lucentezza iridescente, si fonde a 77° si rappiglia di nuovo in cristalli come l' acido margarico o lo spermaceti, e può essere sublimato senza alterarsi ad una temperatura più elevata; diviene facilmente elettrico con lo strofinio; è solubilissimo nell' alcool bollente, ma meno dell'acido margarico; l' alcool anidro lo scioglie molto meglio, poichè 10 parti sciolgono 1/2 parte, di modo che la soluzione si rapprende in massa col raffreddamento. L'etere bollente ne scioglie più di 1/5 del suo peso; la soluzione saturata si coagula col raffreddamento. L'olio di terebintina si comporta nello stesso modo. Si può mescolare mediante la fusione col fosforo, ma ne scioglie una piccola quantità. Al contrario si può fondere in tutte le proporzioni con la canfora. La potassa caustica non vi ha azione alcuna. L'acido solforico lo scompone con isviluppo d'acido solforoso, l'acido nitrico l'attacca poco. Assorbisce il cloro coll'aiuto d'un dolce calore, e si trasforma per questo mezzo in un liquido senza colore, denso. È stato analizzato con la combustione coll' ossido rameico. Ecco la sua composizione:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	83,38	34	83,34
Idrogeno.	13,41	67	13,51
Ossigeno.	3,22	1	3,11

Aggiungendo a questi atomi 1 atomo d'acido carbonico, o piuttosto 1 atomo di carbonio e 2 atomi di ossigeno si ottiene la composizione dell'acido margarico.

Il modo con cui devesi investigare una combinazione di questa specie è difficile a determinarsi. Ci duole l'ignorare il peso specifico del margarone allo stato di vapore. Bussy ci presenta la composizione di questo corpo nel modo seguente:

1 at. d'un acido margarico	$= 35\ C = 67\ H = 3O$
1 at. d'un CH^2 polimerico	$= 67\ C = 134H$
1 at. dimargarone	$= 108C = 201H = 3O$

In questa ipotesi l'atomo del margarone pesa tre volte più che secondo la formola $C^{34}H^{67} = O$. Un altra teorica proposta in suo favore è la seguente :

1 at. d'acido carbonico	$= C \qquad = 2O$
1 at. d'un $C\ H^2$ polimerico	$= 67C = 134H$
1 at. di margarone	$= 68C = 134H\,2O$

In questo caso l'atomo di margarone peserebbe due volte più che secondo la formola $C^{54}H^{67} = O$. Per verificare questa teorica Bussy tentò far passare i vapori di margarone a traverso una canna incandescente piena di calce, ed ottenne in questo modo del carbonato calcico e della paraffina, che è una modificazione polimerica di CH^2. Ma una grandissima quantità di margarone attraversò la calce senza scomporsi.

Stearone. Distillando l'acido stearico con la calce caustica, si ottiene lo stearone, che molto rassomiglia al margarone, si fonde a 86°, e meno facilmente del margarone si scioglie nell' etere e nell'alcool. Composizione :

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	84,78	68	84,738
Idrogeno.	13,77	134	13,630
Ossigeno.	1,45	1	1,632

Questo corpo contiene per conseguenza 1 atomo d'ossigeno in due volte tanti atomi di carbonio e d' idrogeno dal margarone. Nella scomposiziene dell'acido stearico si formano 2 atomi d'acido carbonico ed 1 atomo di stearone. Questo fenomeno è basato su ciò che 1 atomo d'acido stearico è saturato con due atomi di calce, che per conseguenza richiedono 2 atomi d'acido carbonico per la loro saturazione. Si possono in questo rincontro applicare i mezzi proposti per ispiegare la composizione del margarone. Non si ottiene del CH^2 polimerico, perciò vi ha sempre qualche atomo d' idrogeno di meno. È però che questi mezzi di spiegazione sembrano essere inammesibili.

Oleone. L'acido oleico trattato nell'istesso modo dà un corpo liquido, neutro non saponificabile, e dell'acido carbonico che rimane unito alla calce. L'oleone non è stato ancora analizzato. Ma quando si sottraggono dall'acido oleico 2 atomi d'acido carbonico, si ottiene $C^{68}H^{130}O$ ciò che, per conseguenza, dovrebbe essere la composizione dell'oleone.

Canforati.

Secondo gli esperimenti di Laurent, il canforato calcico sottoposto alla distillazione secca dà acqua ed un olio giallo bruno, lascian-

do del carbonato calcico annerito col carbone. L' olio pirogenato ottenuto si compone di due olii, di cui uno più volatile è il solo che Laurent ha esaminato, si distilla ad una temperatura inferiore a 180°. Il prodotto che Laurent riguarda come privo di mescolanza di odore di menta acquatica, è solubile nell'alcool e nell'etere, non si combina con gli acidi e con le basi, ma si ossida mediante l'acido nitrico. Composizione:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	80,0	10	803
Idrogeno.	9,7	14	9,4
Ossigeno.	10,3	1	103

Se l' acido canforico $= 2C^5H^7 + 3O$, quest' olio è il primo grado d' ossidazione del radicale dell' acido canforico. Conviene menzionare in questo luogo che Dumas e Peligot, distillando a molte riprese la canfora sull' acido fosforico anidro, ottennero per residuo dell' acido fosforico acquoso, e per prodotto un olio volatile aromatico, composto di $C^{10}H^{14}$, e che sembrava per conseguenza essere il radicale dell' acido canforico. Del rimanente non si conosce altro su questo corpo. Combinato con gli elementi di 1 atomo d' acqua, dà la canfora.

Valerati.

Secondo gli sperimenti di Loewig, quando distillasi del valerato calcico con eccesso di calce, l' acido prova lo stesso modo di scomposizione dell'acido acetico e degli acidi grassi; 1 atomo di carbonio produce con 2 atomi d' ossigeno dell' acido carbonico che è assorbito dalla calce, ed il resto forma un corpo oleaceo, che si può ottenere puro e senza colore con la rettificazione sulla calce. Loewig ha dato a questo corpo il nome di *valerone*. È fluido, volatile, d' odore piacevole, etereo, che ricorda quello della valeriana, e di sapore rinfrescante, aromatico; surnuota sull' acqua e non vi si scioglie; bolle al di sopra di 100. È solubile in alcool ed in etere. Il potassio vi agisce difficilmente. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	75,75	9	76,41
Idrogeno.	12,45	18	12,48
Ossigeno.	12,90	1	11,11

1 atomo d' acido carbonico meno 1 atomo d' acido valerico, o $C^{10}H^{18}O^3 - CO^2$, $= C^9H^{18}O$ o un atomo di valerone. Paragonando la sua composizione con quella dello spirito acetico C^3H^6O, si rinviene che sur 1 atomo d' ossigeno, il valerone contiene tre volte tanto di atomi d' idrogeno e di carbonio. Non è poi inverosimile che appartiene come lo spirito acetico alla classe degli alcooli, e che un adattato trattamento possa trasformarlo in un ossido basico organico $= C^{18}H^{34}O$.

Azione d' una temperatura limitata fra 175° e 200° su i sali ad acidi organici.

Recenti esperienze hanno mostrato che una temperatura di 190° circa fa perdere ai sali anidri dei differenti acidi organici una porzione determinata d'acqua, che forma talune volte 1 atomo per ciascun atomo d'acido, altre volte una frazione di 1 atomo. Questa proprietà è stata stabilita pei citrati, pei tartrati, pei melonati ed i cianurati, ed è probabile che si rinverrà anche negli altri sali. Posti a contatto con acqua, questi sali riprendono i componenti dell' acqua, ed il sale in apparenza scomposto si rigenera. Si può considerare questo fenomeno come primo periodo della distillazione secca. Se ciascun atomo d'acido perde 1 atomo d'acqua, si forma un nuovo acido che contiene 1 atomo d' ossigeno e 2 atomi d' idrogeno di meno dell' acido scomposto, ma questo si riproduce col contatto dell' acqua, combinandosi di nuovo con 1 atomo d' ossigeno e 2 atomi d' idrogeno, è possibile che simile combinazione alterata si sciolga nei veicoli anidri, e che se ne possa separare l' acido. Quando si svolge meno di 1 atomo d' acqua la totalità dell' acido non è scomposta, ma formasi un sale doppio dell' acido intatto e dell' acido novello, che il contatto dell' acqua riduce allo stato primitivo. Vi ha tanti esempî di corpi organici che si appropriano in questo modo gli elementi dell' acqua, da non aver bisogno di citarne uno in particolare. Intanto questa rigenerazione per la combinazione con i componenti dell' acqua non era stata osservata, ed, a tal riguardo, Dumas ha stabilito, in suo nome, ed in quello di Liebig, una teorica singolare. A 190° il tartrato antimonico-potassico perde 2 atomi d' acqua. Vi resta nel rincontro KO $C^4H^2O^4$ + $Sb^2O^3C^4H^2O^4$. L' assorbimento di due atomi d' idrogeno e 1 atomo di ossigeno, per ciascun atomo d' acido, riproduce il tartrato. Secondo le nuove teoriche precitate, s' immagina che questa formola rappresenta il tartrato, e che l' acqua che si svolge e può combinarsi di nuovo, è acqua di cristallizzazione. Ne segue da ciò che l' acido tartrico acquoso dovrebbe essere considerato come un idracido, formato da un corpo alogeno, = $C^8H^4O^{12}$, e di 8 atomi d' idrogeno, e suscettivo di formare un sale neutro combinandosi per ciascun atomo del corpo alogeno con 2 atomi di potassio e con 4 atomi d' idrogeno. I citrati perdono 1/3 di atomo d' acqua ad una temperatura di 190°. Si conchiude da questo fatto che l' atomo dell' acido citrico contiene $C^{12}H^{10}O^{11}$, che è saturato con 3 atomi di base e che quest' acqua non era che 1 atomo d' acqua di cristallizzazione. Ma il citrato etilico è composto di $C^4H^{10}O$ + $C^4H^4O^4$, e non contiene più acqua di cristallizzazione che le altre combinazioni d' etile neutro o gli eteri. Secondo la teorica citata, avrebbe per formola $C^{12}H^{10}O^{11}$ + $3C^4H^{10}O$ + H^2O, cio che è poco probabile. Secondo, la spiegazione data in primo luogo il citrato sodico, per esempio, è formato di $2NaO\ C^4H^4O^4$ + $NaO\ C^4H^2O^3$, dopo essere stato riscaldato a 190°, e l'acido contenuto nell' ultimo termine si produce effet-

tivamente, quando si mantiene lungo tempo l'acido citrico in fusione (1).

Zucchero, gomma o amido e calce.

Secondo gli sperimenti di Fremy, lo zucchero, l'amido e la gomma distillati con la calce non danno che una specie di prodotti. Egli ridusse una parte dello zucchero in polvere finissima, e la mescolò con 8 parti di calce viva egualmente triturata. La mescolanza deve essere molto intimamente fatta, affinchè il calore non iscomponga lo zuccaro senza l'influenza della calce. L'esperimento fu praticato con 500 grammi di zucchero. La storta deve avere una capacità due volte più grande del volume della mescolanza. Si riscalda lentamente, poichè la scomposizione comincia ad una temperatura poco elevata, ed una volta cominciata, l'estinzione della calce che ne risulta, svolge da sè medesima molto calore da far continuare la distillazione con attività e senza soccorso di calore esterno. Se la mescolanza era perfetta si svolge appena vestigio di gas combustibile, ed il prodotto della distillazione è un corpo giallognolo, oleaceo, di odore etereo. È composto di due sostanze, che si possono separare coll'acqua; la prima, che è spirito acetico si scioglie, l'altra rimane. Lo spirito acetico che si separa dall'acqua col metodo ordinario, è perfettamente identico con quello che somministrano gli acetati.

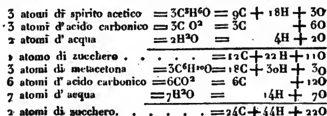
La parte insolubile nell'acqua è stata chiamata *metacetona* da Fremy. Per privarla dello spirito acetico (acetona) si distilla. La sostanza che passa in primo luogo contiene lo spirito acetico e dell'acqua, che si toglie. Quando l'acqua non diminuisce più il volume del prodotto distillato si cambia il recipiente. Il liquore raccolto in quel punto si lascia per 2 a 3 giorni sul cloruro di calcio, quindi si decanta e si rettifica. Così purificato, è senza colore, di odore piacevole, insolubile in acqua, ma solubile nell'alcool, etere, e nello spirito acetico. Bolle a 84°. Non è facile a privarlo del tutto dello spirito acetico; vi si perviene solamente agitandolo a più riprese con acqua. Composizione.

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	75,60	6	73,7
Idrogeno	10,04	10	10,0
Ossigeno.	16,36	1	16,3

È per conseguenza $= C^6H^{10} + O$, di modo che ha perfettamente la stessa composizione dell'ossido enilico (etere mesitico) di Kane. Il solo paragone di questi corpi potrà permettere di decidere se sono identici o solamente isomerici.

(1) Tra i prodotti della distillazione dell'acido citrico, Robiquet trovò, indipendentemente dell'acido pirocitrico ordinario, dello spirito acetico ed un corpo oleaceo, che non è altro che l'acido pirocitrico anidro. All'aria umida si trasforma a poco a poco in massa cristallina d'acido idrato; all'aria secca, rimane al contrario senz'alterazione. Si può anche sciogliere in acqua, dopo di che, dà l'acido acquoso cristallizzato, con l'evaporazione.

Si vede che in quest' scomposizione dello zucchero, si forma semplicemente acqua, acido carbonico, spirito acetico e metacetona, come l'indicano i seguenti calcoli:



3 atomi di spirito acetico	$= 3C^3H^6O$	$= 9C$	$+ 18H$	$+ 3O$
3 atomi d'acido carbonico	$= 3CO^2$	$= 3C$		$+ 6O$
2 atomi d'acqua	$= 2H^2O$	$=$	$4H$	$+ 2O$
1 atomo di zucchero		$= 12C$	$+ 22H$	$+ 11O$
3 atomi di metacetona	$= 3C^6H^{10}O$	$= 18C$	$+ 30H$	$+ 3O$
6 atomi d'acido carbonico	$= 6CO^2$	$= 6C$		$+ 12O$
7 atomi d'acqua	$= 7H^2O$	$=$	$14H$	$+ 7O$
2 atomi di zucchero.		$= 24C$	$+ 44H$	$+ 22O$

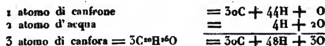
L'amido dà più metacetona dello zucchero, e la gomma dà più spirito acetico che metacetona. Si può trasformare lo spirito acetico in metacetona, facendolo passare allo stato di vapore sulla calce dolcemente riscaldata.

Canfora e calce.

Fremy ha inoltre saggiato di far passare la canfora allo stato di vapore sulla calce viva riscaldata al rosso oscuro. (Ad una temperatura più elevata si formano prodotti differenti, cioè: naftalina, ossido carbonico e carburo idrico). Ha ottenuto in questo modo un olio giallognolo, che ha purificato con la rettificazione. Quest'olio è senza colore, fluido, dotato di odore particolare, forte, distintivo, ma non canforato, bolle a 75°, e si scioglie facilmente nell' alcool, e nell' etere. Gli ha dato nome di *canfrone*. Composizione:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	85,90	30	86,1
Idrogeno	10,24	44	10,3
Ossigeno	3,86	1	3,6

3 atomi di canfora danno 2 atomi d'acqua ed 1 atomo di canfrone; in fatto:



1 atomo di canfrone	$= 30C$	$+ 44H$	$+ O$
2 atomo d'acqua	$=$	$4H$	$+ 2O$
3 atomo di canfora $= 3C^{10}H^{16}O$	$= 30C$	$+ 48H$	$+ 3O$

Secondo Fremy, conducendo la canfora allo stato di vapore a traverso una canna di ferro incandescente, si ottiene un corpo composto siccome la benzina. Questo corpo è liquido, giallognolo, di odore particolare piacevole aromatico, del tutto differente da quello della canfora, e più leggiero dell' acqua, e non entra in ebollizione che a 140°. La benzina al contrario già bolle a 86°, ma contiene, come quest'ultima, 92,35 carbonio, e 7,65 d'idrogeno.

Resina e calce.

Fremy ha anche distillato con la calce la resina delle specie *pinus*, dopo averla compiutamente privata dell'olio di terebintina con un riscaldamento prolungato. Quando distillasi la resina con la calce o coll'idrato calcico nelle proporzioni relative indicate per lo zucchero, si ottiene dell'acqua ed un olio dotato di odore etereo. Questo olio in seguito si distilla in un bagno d'olio di cui si mantiene la temperatura a 160° fino a quando non si svolge più niente. Il residuo è una resineina mescolata di resina pirogenata.

Il prodotto distillato è formato di due liquidi particolari, che possono anche contenere dell' olio di terebintina, se questo non fosse stato del tutto eliminato. Si riconosce la presenza di quest' olio coll' alcool che non lo scioglie. Non si possono separare questi due liquidi che con la distillazione, e raccogliendo separatamente ciò che distilla al principio, e quel che passa alla fine. Il liquido il più volatile ha ricevuto il nome di *resinone*. È senza colore, etereo, di odor forte etereo, e di sapore bruciante; bolle a 708°, brucia come l' alcool, è insolubile in acqua, ma si scioglie nell' alcool ed etere. È composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	78,6	10	78,3
Idrogeno	11,6	18	11,5
Ossigeno	9,8	1	10,2

Il liquido meno volatile è stato chiamato *resineone*. È meno fluido, ha sapore meno bruciante, non bolle che a 148°, si scioglie meno facilmente nell' alcool del resinone. Secondo l' analisi di Fremy è composto di:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio	85,07	29	85,23
Idrogeno	11,20	46	11,05
Ossigeno.	3,73	1	3,71

Secondo il calcolo di Fremy, 2 atomi di resina = $C^{40}H^{64}O^{4}$, danno $C^{10}H^{18}O + C^{29}H^{46}O + CO^{2}$. Ma se vi ha un errore di 4 atomi d' idrogeno nei numeri dati con l' analisi, la spiegazione di Fremy non vale.

Prodotti della distillazione del tartaro.

Se si sottomette alla distillazione secca il bitartrato potassico purificato, si ottgono, oltre i gas, un olio bruno empireumatico, ed un' acqua acida.

1° *L' olio empireumatico* è di un bruno fosco e di una gran consistenza; il suo odore è così particolare e così facile a distinguersi da quelli di tutte le altre sostanze, da manifestare subitamente la pre-

senza del tartaro o dell' acido tartrico in altri corpi, quando si riscaldano al punto che la sostanza soffra un' alterazione. I gas che si svolgono durante quest' operazione conservano del pari l' odore di quest' olio. La resina e l' olio pirogenati contenuti in quest' ultimo non sono stati con accuratezza esaminati. Quest' olio empireumatico è acido, e secondo Val. Rose contiene un acido che differisce dall' acido pirotartrico, e che può estrarsi col carbonato potassico. Quest' acido si precipita coi sali piombici, e quando separasi dall' ossido piombico, cristallizza in aghi, la cui soluzione versata in quella del cloruro o del solfato calcico ne precipita dopo qualche tempo un sale cristallino. Quest' acido precipita del pari i nitrati mercurico e mercuroso, ma non precipita l' acetato argentico. Finalmente quest' acido precipita fortemente ed immediatamente la soluzione d' acetato piombico, mentre che l' acido pirotartrico non vi produce un precipitato che dopo qualche tempo; inoltre questo precipitato differisce dal precedente perchè è cristallino.

2° Il *liquore acido* contiene una soluzione d' acido pirotartrico e d' acido combinato chimicamente coll' olio empireumatico; si deve a questa combinazione la sua acidità ed il suo colore bruno. Ha l' odore particolare che distingue l' olio empireumatico, ed un sapore bruciante. Quando svaporasi dà cristalli bruni di acido pirotartrico.

Se distillasi del tartaro grezzo si ottengono gli stessi prodotti, cioè olio e acqua acida; l' olio non differisce dal precedente; ma il liquido in luogo di contenere acido pirotartrico, contiene una piccola quantità di ammoniaca formata a spese e dell' albumina vegetale e forse anche del glutine che si sono depositati durante la fermentazione vinosa. Questo liquore acido è adoperato in medicina, ed indicato nella farmacopea svedese col nome di *liquore pyrotartaricus*.

Il residuo provveniente dalla distillazione del tartaro consiste in un' intima mescolanza di carbone e di carbonato potassico, e con la liscivazione si giunge a sciogliere quest' ultimo. Se effettuasi la distillazione in vasi che, come i vasi di ferro fuso, sopportano un alta temperatura, e che dopo la volatilizzazione di tutt' i corpi che distillano al calor rosso, si eleva la temperatura fino al rosso bianco intenso, si ottiene del potassio metallico, e tal metodo per preparare questo metallo è riguardato ai dì nostri come il più facile ed economico. Si conosce nondimeno che nelle stesse circostanze il carbonato potassico mescolato con una quantità di carbone tale che la massa non possa liquefarsi, dà gli stessi prodotti, di modo che questa proprietà non appartiene esclusivamente al carbone di tartaro. Nondimeno la mescolanza ottenuta col tartaro merita la preferenza per essere così intima che sarebbe impossibile l' ottenerla tale con qualunque altro mezzo. Oltre il potassio si forma in questo rincontro una sostanza che si svolge in forma di fumo denso, bianco, che si accende allo avvicinarvisi un corpo in combustione, e brucia con fiamma lucente fuligginosa, lanciando scintille. Se si fa passare questo fumo a traverso molti vasi che comunicano insieme, la sostanza che trovasi sospesa si deposita in fiocchi grigi foschi, o pressochè neri. La maggior parte di questi fiocchi si condensa nel

recipiente di rame col potassio, ma un'altra parte è trasportata dal gas e può essere raccolta, portando quest'ultimo a traverso del petrolio raffreddato in due vasi situati l'uno dietro l'altro; ciò che rimane ancora nel gas che si svolge si raccoglie nell'acqua a traverso la quale si fa in ultimo passare il gas. L'acqua scompone questo corpo con produzione d'un sale potassico giallo, che può ottenersi svaporando l'acqua, e la cui minuta descrizione sarà data più sotto.

Nel recipiente di rame il corpo nero trovasi mescolato col potassio ottenuto; nel primo vaso di petrolio, contiene pochissimo potassio, e nel secondo è del tutto puro. Questo corpo è degno di nota e per la sua composizione, che non è stata ancora determinata, e pe' prodotti che ha dati coll'acqua. Liebig ha fatto vedere che contiene del potassio, del carbonio, e dell'ossigeno, e che si ottiene anche mantenendo il potassio fuso in una corrente di gas ossido carbonico privo d'acido carbonico. Oltre ai prodotti che si formano quando si ossida a spese dell'acqua, operazione nella quale si svolge un gas carburo idrico, Liebig presume che può essere una combinazione di 1 o 2 atomi di potassio con 7 atomi d'ossido carbonico. Intanto questa ipotesi non poggiando che sulle proporzioni relative presunte, de' prodotti della reazione dell'acqua, non vi affigge particolare valore. Lo sviluppo di gas idrogeno che si effettua, quando si ossida coll'acqua, prova che il potassio non vi si contiene allo stato d'ossido.

Leopoldo Gmelin ha il primo fissato l'attenzione su questo corpo, esaminando i prodotti che si formano quando si ossida nell'acqua. Trovò che sviluppavasi coll'acqua, un gas idrogeno che bruciava con fiamma bianca come quella del gas oliofacente e che formò con l'acqua una soluzione giallo-rossa tenendo in sospenzione una polvere rosso-cocciniglia, che poteva raccogliersi sur un filtro. La soluzione svaporata lentamente, diviene gialla e deposita in principio un sale potassico giallo; questo conteneva un acido particolare sconosciuto per lo innanzi, composto di carbonio e di ossigeno, al quale diede il nome d'acido croconico (da χροχον, zafferano) a cagion della proprietà che aveva di formare de' sali giallo-zafferano; in prosieguo cristallizzò dell'ossalato potassico scolorato, e l'acqua-madre ritenne del carbonato potassico senza colore.

Trovò che la polvere rossa era ugualmente un sale potassico d'un acido sconosciuto, che potevasi far passare sopra altre basi per doppia scomposizione, e sospettò che quest'acido poteva essere composto di carbonio e di ossigeno, come il precedente, ma in altre proporzioni. Questa idea di Gmelin fu confermata in prosieguo da Heller, che fece vedere il corpo nero, privato di tutta la sostanza estranea ed esposto all'influenza dell'aria umida trasformavasi compiutamente in un sale potassico rosso, poco solubile in acqua, e contenente un acido particolare che chiamò *acido rodicico*, da ῥοδιζειν, arrossire a cagion della proprietà che aveva di formare dei sali rossi. Quando si lascia la soluzione di questo sale per lungo tempo esposta all'aria, o quando svaporasi lentamente, si trasforma in mescolanza di croconato e d'ossalato potassico. Dopo questo avvertimento passo alla descrizione particolare di questi corpi.

È evidente che non poteasi dare il nome al *corpo nero potassifero* fintantochè non conoscevasi la sua composizione. Il miglior modo per ottenerlo allo stato puro, quando preparasi il potassio, consiste a raccogliere quello che depositasi nell' ultimo vaso di petrolio. Si separa il petrolio con la filtrazione, si spreme il residuo, lavasi con etere o con alcool anidro per privarlo delle ultime porzioni di petrolio, e si fa disseccare nell' aria anidra. Le porzioni mescolate di potassio si privano per quanto è possibile di questo metallo con la scelta, quindi si tritura con petrolio in un mortaio; con questo mezzo il potassio, si staccia ed il corpo nero si riduce in una polvere fina che si può portar via mercè la levigazione; dopo aver tolte le piastre di potassio si sminuzza un' altra volta il residuo e si sottommette anche alla levigazione. Sebbene questo metodo non permetta d' ottenere il corpo nero perfettamente privo di potassio libero, si può adoperare per preparare i nuovi sali di che ci occupiamo.

Quando preparasi il potassio la maggior parte di questo corpo nero si riunisce nel recipiente di rame, ma Heller osserva che trovasi mescolato con un' altra sostanza ugualmente nera, che ha la proprietà, ossidandosi, a spese dell' acqua, di formare una massa bruna, estrattiforme d' un' altra natura del sale rosso e del sale giallo, e che nel tempo della ossidazione compiuta della massa mediante l' acqua, rimane nell' acqua-madre, mentrechè i suddetti sali cristallizzano. Ma fin qui questo corpo nero come anche i prodotti della sua ossidazione non sono stati ancora del tutto esaminati, sebbene la lor conoscenza sarebbe probabilmente importante.

Heller fa anche menzione di un altro modo d' ottenere il corpo nero privo di potassio: questo mezzo consiste in adoperare, nella preparazione del potassio, un eccesso tanto grande di carbone relativamente al carbonato potassico da non isvolgere affatto potassio, ma questo metallo rimane nel vaso di ferro allo stato di carburo. In questo caso non vi ha che il corpo nero che si raccoglie nel recipiente. Se si raccoglie senza mettere petrolio nel recipiente, si ottiene immediatamente allo stato puro e secco. Ma questo metodo, può divenire dannosissimo, poichè, in questo stato, il corpo nero ha una tendenza a fare esplosione, di modo che nel momento che ritirasi dal recipiente, questo può rompersi e ferire lo sperimentatore. È però sempre meglio raccoglierlo dal petrolio.

Si può anche produrre riscaldando il potassio, mediante un vaso di vetro, in una corrente di gas ossido carbonico puro e secco. In queste operazioni certe specie di vetro s' imbevono di potassio che si estende in tutte le direzioni sulla loro superficie. Lo strato sottile, e la gran superficie che il potassio forma in questo rincontro gli dà molta facilità per saturarsi di gas ossido carbonico. Ma quando invece di estendersi, rimane globuliforme, raramente si giunge a saturarlo, a meno che non si riscalda al punto di volatilizzarlo nell' interno. In tutti i casi questo metodo occasiona delle spese inutili vista la grande abbondanza con la quale si ottiene questo corpo nella preparazione del potassio. Al primo momento della reazione del gas ossido carbonico il potassio si colora in verde, a poco a poco diviene più oscuro ed infine trasformarsi in massa nera, coerente, che si può

facilmente staccare dal vetro. La combinazione non è accompagnata da ignizione.

Le proprietà di questo corpo sono poco conosciute. Fintantochè è caldo possiede la dannosa proprietà di detonare con violenza a contatto di un corpo estraneo; tutta la massa non partecipa della esplosione: una porzione prende fuoco e spicca scintille, mentre che un' altra rimane senza alterazione. S' ignora in che consiste questa esplosione, e quali sono le sostanze gassose che si svolgono con tanta violenza. Dopo il raffreddamento, si può buttare nell' acqua, senza timore di accensione, se è privo di potassio libero. Non si è esaminato il come si comporta con l' aria secca, col gas ossigeno, col solfo, col *fosforo*, co' corpi alogeni ed altre sostanze.

La sua composizione, come abbiamo già detto, non è stata ancora determinata. Sarebbe intanto importantissimo per la teorica che si conoscesse. Si presenta probabilmente una classe di combinazioni, di cui noi non possiamo aver idea senza conoscerle. Privi di questo dato, ignoriamo benanche la vera spiegazione del modo con cui il potassio si riduce, quando trattasi il carbonato potassico col carbone. È probabile che la sua formazione è una condizione essenziale di questa riduzione, 2 atomi di carbonio riducono 1 atomo di potassio e 3 atomi di gas ossido carbonico. Siccome ora sappiamo che il potassio ed il gas ossido carbonico si combinano ad una temperatura elevata, è mestieri, che, in questa combinazione, il potassio trovisi unito a più di tre atomi d' ossido carbonico, senza cui non si formerebbe questa combinazione. Se il potassio assorbisce 6 atomi di gas ossido carbonico, si otterrà metà di questo metallo allo stato libero; se vi si fissa maggior quantità, il prodotto del potassio libero aumenterassi nello stessa ragione. Non v' ha dubbio che il miglior modo di determinare la composizione di questo corpo non consiste a pesare il potassio prima e dopo la saturazione col gas ossido carbonico, ed a trasformare la combinazione in carbonato potassico ed in gas acido carbonico con la combustione col gas ossigeno. Solamente quando si conosceranno le proporzioni relative dei componenti si emetteranno delle congetture sul modo come questi componenti sono associati.

Nell' aria umida si trasforma a poco a poco in rodicato potassico, colorandosi in rosso o qualche volta in bruno nero. Nell' acqua si ossida producendo la stessa combinazione con isviluppo di carburo idrico. Heller indica la seguente maniera per preparare questo sale.

Dopo che il corpo nero separato con la levigazione si è depositato, si decanta il petrolio; ciò fatto, si raccoglie il corpo nero sur un filtro, si lascia gocciolare, si comprime fra molti doppi di carta sugante, e si stempera la massa nell' alcool concentrato. La piccola quantità d' acqua che questo contiene, ossida il residuo del potassio ed agisce anche sul corpo nero; questo dà la sostanza bruna estrattiforme, che si scioglie nell' alcool a misura che si produce. Tosto che lo sviluppo del gas è cessato, e l' alcool si è chiarificato, si sostituisce a questo dell' alcool recente, e questo rinnovamento di alcool si rinnova per tanto tempo fintantoche questo veicolo diviene alcalino o si colora. Quando non iscioglie più alcali nè materia colorante, si decanta l' alcool aggiunto in ultimo luogo, si distende la

massa umida sur un vetro o sulla porcellana, e si abbandona all' influenza dell' aria; con questo mezzo si trasforma a poco a poco in una polvere rossa disseminata di diverse gradazioni di colore. Questa polvere è del rodicato potassico neutro, solubile senza residuo in molta quantità d' acqua.

Quando lasciasi ossidare il corpo-nero nell' acqua liquida si trasforma egualmente in rodicato potassico, con isviluppo di un gas combustibile. Una parte del sale nuovamente prodotta forma con l' acqua una soluzione giallo-rossa; un' altra rimane allo stato di polvere rosso-cocciniglia, che, nondimeno, si scioglie in una maggior quantità d' acqua senza lasciare carbone. Intanto ciò accade con la combinazione artificiale ottenuta riscaldando il potassio nel gas ossido carbonio, benchè la quantità di carbone non disciolta sia piccolissima. Sebbene l' azione dell'acqua sul corpo-nero si esercita con molta prontezza, come quella dell'aria umida, pur si preferisce quest' ultimo mezzo, poichè il sale, una volta sciolto nell' acqua non tarda a trasformarsi in croconato ed in carbonato potassico, e non si ottiene pressochè niuno di quei sali, se il corpo nero non era stato del tutto privato del potassio libero coll' alcool; poichè quando operasi la soluzione, questo metallo passa allo stato d' idrato, ciò che accelera la trasformazione.

Il gas che si svolge in quest' operazione contiene del carbonio, e dell' idrogeno. Heller indica che si svolge prima del gas oliofacente, in prosieguo del gas ossido carbonico, che brucia con una fiamma torcbina. Se questa osservazione è esatta, prova che formasi dapprima una combinazione con isviluppo di carburo idrico, e che questa combinazione comincia a scomporsi svolgendo gas ossido carbonico, quando il liquore ne ha disciolto una certa porzione; poichè se i gas risultassero dalla formazione d'uno stesso prodotto si svolgerebbero simultaneamente ed allo stato di mescolanza.

Edmondo Davy che ha esaminato questo gas con particolare attenzione crede aver trovato che consiste in un carburo idrico particolare, contenente più carbonio del gas oliofacente. Si conserva senz' alterazione sul mercurio. L' acqua ne scioglie un volume eguale al suo, l' ebollizione espelle un' altra volta il gas sciolto, ciò che dà il mezzo di ottenerlo allo stato puro. Brucerebbe con una luce più chiara del gas oliofacente. Quello che distingue più di tutto questo gas, si è, che mescolato col gas cloro non produce combinazione oleacea, eterea, ma prende fuoco e brucia con fiamma rossigna depositando del carbone. Quest' accensione mediante il gas cloro si effettua anche nell' oscurità. Quando vi si scagliano scintille elettriche, si separa del carbone senza che il volume cambiasi. Secondo gli sperimenti di Davy un volume di questo gas richiedeva, per bruciare 2 1/2 volumi di gas ossigeno, e dava 2 volumi di gas acido carbonico. Segue da ciò che deve essere formato di 1 volume di vapore di carbonio, e da 1 volume di gas idrogeno, condensati in 1 volume; poichè 1 volume di vapore di carbonio dà 2 volumi di gas acido carbonico mediante 2 volumi di gas ossigeno ed 1 volume di gas idrogeno produce dell' acqua con 1/2 volume di gas ossigeno. Questo gas è per conseguenza $= CH$, ed il suo peso specifico $= 0,9116$, vale a dire

che ha la stessa composizione e lo stesso peso specifico del formile. Sperimenti futuri ci faranno conoscere senza dubbio se il cloro, il bromo l'ossigeno ed altri reagenti formano con esso le combinazioni di formile, mediante processi appropriati per evitare i fenomeni di combustione. Ha la stessa composizione su 100 parti; del gas coercibile che Faraday ha trovato condensato negli oli pirogenati; ma questo è 3 volte più pesante, ed ha per formola C^3H^3.

Acido rodicico.

Quest'acido si ottiene umettando il sale potassico solido con una piccola quantità d'alcool, al quale vi si aggiunge dell'acido solforico allungandolo nella metà del suo peso d'acqua per impedire la formazione del solfato etilico. Si fa digerire la mescolanza a mite calore; con questo mezzo l'acido solforico si combina con la potassa; e l'acido rodicico si scioglie nel liquore. Se si adopera un eccesso d'acido solforico, si può togliere, sia aggiungendo una maggior quantità di sale potassico, sia versandovi goccia a goccia dell'acqua di barite fino a quando il precipitato, prima bianco, passa pel rosso pallido ad un bel rosso carminio. Il liquore, che è senza colore, essendo concentrato fino ad un certo punto con l'evaporazione somministra degli aghi o dei grani senza colore di acido rodicico. Un leggiero eccesso di acido solforico non è nocivo, poiche rimane nell'acqua-madre.

Questi cristalli hanno un sapore acidetto, astringente, non hanno odore, arrossiscono il tornasole, non s'alterano all'aria, sopportano una temperatura di 100° senz'alterarsi, ma si scompongono ad una più alta temperatura; in questo caso si colorano in sulle prime in grigio, poi si trasformano in prodotti volatili senza rimanere alcun residuo. Ma siffatti prodotti volatili non si sono esaminati, nè si è indicato se vi si rinviene acqua, sicchè non si sa se i cristalli sono un acido rodicico idrato o anidro. Nel primo caso sarebbe degno di nota che la combinazione coll'acqua fosse senza colore, mentre tutti gli altri rodicati sono colorati. L'acido solido si scioglie nell'acqua, nell'alcool e nell'etere senza colorarli, e la soluzione nell'alcool si conserva lungamente senza alterarsi.

Quando si fa cadere una stilla d'una soluzione dell'acido sulla cute vi si forma una macchia rossa solubile nell'acqua, il che avviene probabilmente perchè l'acido rodicico elimina in parte l'acido del lattato alcalino della cute. Lo stesso effetto si produrrebbe sulla carta, forse a cagion dell'allume, che può ancora trovarvisi. Gli acidi concentrati scompongono all'istante l'acido rodicico.

Heller analizzò il rodicato piombico ottenuto col mescolare una soluzione recente di rodicato potassico con una soluzione di acetato piombico. Ecco i risultamenti di quest'analisi.

	Esperienza.	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	4,670	3	4,667
Idrogeno.	16,425	8	16,285
Ossido piombico	78,905	3	79,048

In conseguenza l' acido rodicico ha per formola C^3O^5, cioè, contiene:

	Atomi.	Calcolato.
Carbonio.	3	31,443
Ossigeno	5	68,557

e l' atomo pesa 729,314. Siccome il sale piombico sembrava basico, la capacità di saturazione dell' acido venne determinata mercè l' analisi del sale potassico, che si trovò composto di $2KO + C^3O^5$. Quindi l' acido saturerebbe 2 atomi di base contenente 2/5 del suo ossigeno, nel modo stesso che gli acidi fosforico ed arsenico, i quali contengono altresì 5 atomi di ossigeno. Ma dietro le sperienze più recenti di Thanlow quest' acido è altrimenti composto. Secondo questo chimico, il sale piombico contiene:

	Analisi.	Atomi.	Calcolato.
Idrogeno.	9,47	7	9,87
Carbonio.	14,36	7	12,93
Ossido piombico . . .	76,17	3	77,20

Secondo questo risultamento, l' atomo = C^7O^7, peserebbe 1235, 045, e la composizione dell' acido in 100 parti sarebbe la stessa di quella dell' ossido carbonico, cioè conterrebbe 43,32 di carbonio, e 56,68 d' ossigeno.

Heller ha cercato di spiegare la formazione del rodicato potassico mediante la massa nera. Ammette con Liebig, che il corpo nero è probabilmente formato di $2K + 7CO$. 2 atomi di potassio scompongono 2 atomi di acqua, l' idrogeno di questa si unisce a 2 atomi di carbonio per formare due atomi di CH^2, mentre due atomi di CO si svolgono dalla combinazione allo stato gassoso. Quando si adoperano in questo modo 2 atomi di ossigeno, e 4 atomi di carbonio, restano 2 atomi di potassa con $3C + 5O$, cioè, 1 atomo di rodicato potassico. Ma se il corpo nero ha una diversa composizione, o se il gas svolto ha la composizione indicata da Davy, questa spiegazione è inesatta, e non può tenersi che per una congettura fondata sulla presunta composizione del corpo nero.

I rodicati sono rossi. Quelli le cui basi sono senza colore hanno spesso un bel colore rosso di sangue o rosso carminio dopo essere stati ridotti in polvere fine. In aggregazioni più intime, e nello stato cristallino, sono di un bruno-oscuro, o neri, ma si colorano in rosso con la triturazione. Compressi da un corpo spulito, taluno di questi sali mostra uno splendore metallico verde simile alla parte verde delle ali di alcune farfalle. Vi si ravvisano appene vestigia di cristallizzazione, e si rappreudono sempre in masse amorfe quando svaporansi le loro soluzioni. Il miglior modo di produrre i sali insolubili nell' alcool consiste nel mescolare la soluzione alcoolica dell' acido sia con l' idrato, sia con gl' idroclorati, sia con l' acetato della base, dopo di che il rodicato precipitasi a poco a poco in forma d'una polvere d' un rosso più o men bello, che si lava quindi sul filtro coll'alcool. I rodicati insolubili nell'acqua si ottengono con doppia scom-

posizione col sale potassico. I sali solubili nell' acqua e nell' alcool, danno con questi veicoli, delle soluzioni giallo-rosse. Sciolti nell' acqua i sali degli alcali e delle terre alcaline si scompongono a poco a poco, spesso nello spazio di alcune ore, e nel tempo stesso la soluzione diventa gialla, o se è molto allungata, senza colore, e contiene in questo rincontro dell'acido croconico, e dell' acido ossalico. Le soluzioni degli altri sali non provano affatto questa alterazione. La presenza di un eccesso di alcali caustico, libero, di ammoniaca o di una terra alcalina affretta questa trasformazione in modo che si effettua in poco tempo, e questi corpi la promuovono anche per cagion dei sali, che altrimenti non la soffrirebbero. Nello stato secco si conservano senza alterazione, e la luce non vi esercita azione alcuna. Taluni sali rosso chiari, divengono col tempo più oscuri. Ciò che Heller attribuisce ad una aggregazione più intima. Trattati con la distillazione secca si scompongono il più spesso senza ignizione, diventano in tal caso grigio-nero, e lasciano la base combinata coll' acido carbonico o libera, od anche ripristinata, secondo la sua natura. Non si è esaminato, ciò che si svolge in questo fenomeno. Gli acidi forti gli scompongono dissipandone il colore.

Il *sale potassico* si ottiene nel modo di sopra espresso. Il prodotto dell' ossidazione del corpo nero, che lasciasi effettuare per preparare questo sale, è spesso una mescolanza di una polvere rosso-chiara, di una polvere rosso-oscura e di granelli neri che inclinano al verde, e sembrano avere una tessitura cristallina. Ma questi corpi altro non sono che lo stesso sale nello stato d'aggregazione inegualmente compatta. Il sale è tenero al tatto, non ha particolar sapore e colora la scialiva in giallo-rosso. È solubile in acqua, ma insolubile nell' alcool e nell' etere. La soluzione nell' acqua passa a poco a poco allo stato di croconato e d' ossalato potassici. Spesso la trasformazione si effettua nello spazio di 5 a 6 ore. Quando svaporasi rapidamente una piccola quantità della soluzione, la maggior parte del sale rimane senz'alterazione. Finchè la soluzione non è alterata, dà con i sali calcici un precipitato rosso che è solubile nell' acqua o nell' acido idroclorico allungato; ma quando ha cominciato ad alterarsi si precipita nello stesso tempo del croconato e dell' ossalato di calce, che rimangono quando il rodicato calcico si scioglie.

Il *sale sodico* è di un rosso più oscuro del precedente. Allo stato secco, ha un colore bruno-cioccolatte. È insolubile nell' alcool.

Il *sale litico* è anche di colore più oscuro. Passando allo stato di croconato, la sua soluzione nell' acqua deposita una polvere violetta. È insolubile in alcool.

Il *sale ammonico* è di colore oscuro, rassomiglia al precedente nè si scioglie nell' alcool.

Il sale baritico forma un precipitato rosso carminio, quando si mescola la soluzione alcoolica dell' acido col cloruro baritico del pari sciolto nell' alcool. Non si deposita subitamente. Disseccato sur un filtro offre una lucidezza metallica verde. Precipitato dalla soluzione alcoolica dell' acido mediante l'acqua di barite, è rosso di sangue, se è stato precipitato col cloruro baritico dalla soluzione del sale potassico nell' acqua offre un colore rosso-carico. È insolubile nell' acqua.

Il *sale stronzico*, precipitato col cloruro stronzico dalla soluzione dell' acido nell' alcool è tra tutt' i sali quel che presenta il più bel colore. Quello che è stato precipitato dal sale potassico col cloruro stronzico è ugualmente di un bel rosso, ed inverdisce col disseccamento. È poco solubile nell' acqua.

Il *sale calcico* è rosso di sangue solubile in acqua, ma insolubile in alcool.

Il *sale magnesico* è rosso-granato. Si scioglie in acqua e in alcool.

Il sale alluminico è una polvere bruna insolubile.

Il miglior modo di preparare i sali *glucici* e *zirconico* consiste in saturare la soluzione dell' acido nell' alcool con gl' idrati di queste basi. L' uno e l' altro si sciolgono in molta quantità nell' acqua ed anche nell' alcool e si ottengono coll' evaporazione. Preparati in questo modo il primo forma una massa bruna-cioccolatte, ed il secondo una massa rosso-granato.

I *sali manganoso*, *zinchico*, *cobaltico*, e *nichelico* si preparano nello stesso modo, od anche mescolando i loro acetati con una soluzione di acido nell' alcool. Sono solubili in acqua ed in alcool; le soluzioni sono gialle, ma la massa salina che rimane dopo lo svaporamento è bruna pel sale nichelico, e rossa pei tre altri.

I *sali degli ossidi di ferro* danno con l' acqua, e con l' alcool soluzioni brune.

Il *sale piombico* forma un precipitato rosso-cremisi, quando si mescola il sale potassico con l' acetato di piombo. Quando si è riunito, ha un colore bruno-cioccolatte. È insolubile in acqua e nell' alcool. Non si è esaminato se fosse possibile d' ottenere un sale neutro con una soluzione dell' acido. Il sale analizzato da Thauclow era stato preparato precitando una soluzione acidificata con l' acido acetico.

I *sali degli ossidi di stagno* formano precipitati rosso-cremisi, e sono un poco solubili nell' acqua, insolubili nell' alcool.

Il *sale bismutico*, ottenuto con la doppia scomposizione mediante il nitrato bismutico, è un precipitato giallo, che può essere una combinazione alterata.

Il *sale uranico* è rosso di sangue. L' acqua e l' alcool lo sciolgono facilmente.

Il *sale rameico* fa un precipitato bruno-cioccolatte quando si mescola un sale rameico con la soluzione del sale potassico; ma ne rimane molto nel liquore, dal quale non si deposita che con l' evaporazione.

Il *sale argentico* è bruno oscuro, si annerisce alla luce, e si scioglie poco nell' acqua.

Il *sale mercuroso*, ottenuto con la doppia scomposizione forma un precipitato rosso cremisi che non tarda a passare prima al bruno, quindi al giallo.

Il *sale mercurico* si comporta nello stesso modo.

L' *idrato dell' acido titanico* e *l' acido telluroso* si sciolgono in una soluzione dell' acido mediante l' alcool. Le soluzioni rimangono de' residui rossi dopo l' evaporazione dell' alcool.

Con *le basi vegetali* l' acido rodicico forma dei sali rossi-giacinto, che producono soluzioni gialle nell' acqua e nell' alcool.

Acido croconico.

Noi abbiam visto che i rodicati degli alcali e delle terre alcaline, sciolti nell acqua, si trasformano dopo qualche ora in una mescolanza di croconati e di ossalati di queste basi. Questa trasformazione si accelera con un mite calore. Un eccesso di alcali l'opera istantaneamente.

La spiegazione di ciò che avviene in questo fenomeno deve evidentemente risultare dalla esatta conoscenza del modo di composizione di questi acidi, ma la natura e le quantità relative dei prodotti non sembrano ancora essere conosciuti con precisione, perchè si potessero stabilire calcoli certi su questa alterazione. La spiegazione data da Heller è troppo inverosimile per poter essere ammessa. Egli crede che 3 atomi di rodicato potassico danno 1 atomo di croconato e 2 atomi di ossalato potassico; ma vi rimane la metà della potassa, o 3 atomi, ed 1/3 dell' ossigeno ovvero 5 atomi, ciò che è contrario a tutt' i fatti conosciuti. D' altronde non è stato giammai osservato sviluppo di gas ossigeno in questa trasformazione, nè si sa se accade assorbimento di ossigeno. Secondo la composizione dell' acido rodicico data da Thaulow quest' acido, $= C^7O^7$, si scomporrebbe al contrario in 1 atomo d' acido ossalico, ed in 1 atomo di croconato potassico, senza rimanere altro. Indipendentemente dall' ossalato. Gmelin trovò il carbonato potassico nel liquore dove il croconato si era cristallizzato. Ma niente si può conchiudere da questi fatti, attesochè il corpo nero adoperato da Gmelin non era privo di potassio. Heller non parla del carbonato potassico.

Secondo Gmelin l' acido croconico si ottiene più facilmente allo stato puro trattando il sale potassico purificato con reiterate cristallizzazioni e ridotto allo stato polveroso, coll' alcool anidro che preventivamente è stato mescolato con acido solforico di una densità di 1,78 (per prevenire la formazione dell' acido solfovinico), di cui si adopera una quantità insufficiente per la totale scomposizione del sale. Si fa digerire la mescolanza a mite calore, per molte ore, avendo cura di agitarla spesso, e dopo questo tempo per esserne sicuro si versa una stilla di questo liquore in una soluzione di cloruro baritico: si forma un precipitato, di solfato; quando niente più si precipita, si filtra il liquore giallo, e si abbandona all' evaporazione spontanea sino a quando il residuo divenga secco. L' acido resta in questo modo in polvere gialla; si scioglie in piccola quantità di acqua e si abbandona un' altra volta la soluzione all' evaporazione spontanea; l' acido si deposita in questo rincontro in cristalli granellosi e prismi delicati, che sono di un giallo-arancio e trasparenti. L' acido croconico così ottenuto è senza odore, d' un sapore che è fortemente acido e nello stesso tempo astringente come quello dei sali ferrici; arrossa la carta di tornasole. S' ignora se questi cristalli contengono dell' acqua combinata. L' acido croconico non si altera a 100°; ma ad una più elevata temperatura si scompone e si carbonizza, ed il carbone che rimane in questo caso brucia senza lasciar residuo. Si scioglie facilmente nell' al-

cool e nell' etere. È stato analizzato da Gmelin Liebig ed Heller. Secondo queste analisi che hanno dato concordi risultamenti è composto di 5 atomi di carbonio e 4 atomi di ossigeno, non contiene affatto idrogeno. Secondo ciò 100 parti d' acido anidro sono composte di 48, 8615 di carbonio, e di 51,1385 d' ossigeno. La sua capacità di saturazione è eguale al quarto della quantità d' ossigeno che contiene, vale a dire, a 12,784. La sua composizione può dunque essere espressa con la formola C^5H^4, ed il peso del suo atomo è di 782, 185. Fin qui non si conosce che un sol grado di combinazione di quest' acido con le basi.

Noi abbiamo in conseguenza una serie di corpi che possono essere considerati come acidi formati di carbonio e di ossigeno, cioè:

l' acido carbonico	$= C + 2O$,
l' acido ossalico	$= 2C + 3O$,
l' acido mellitico	$= 4C + 3O$,
l' acido rodicico	$= 3C + 5O$ (?),
l' acido croconico	$= 5C + 4O$,

Il primo di questi acidi solamente appartiene alla natura inorganica, tutti gli altri sono composti in relazioni che si rinvengono nella natura organica, e sono della stessa specie di quelli che si otterrebbero se un acido il cui radicale è composto di carbonio e d'idrogeno abbandonasse gli atomi di quest' ultimo.

I croconati sono di un giallo-rossigno, o di un giallo-cedrino. Molti tra essi sono insolubili, e quando si calcinano sono tutti distrutti. L' acido nitrico, il cloro, ed il gas solfido idrico che si fa agire su questi sali sembrano combinarsi con gli elementi dell'acido in modo da produrre dei composti nuovi, che forse sono acidi particolari; più sotto ne dirò anche qualche parola.

Il *sale potassico* $KO + C^5O^4$ è il solo croconato esaminato con qualche particolarità. Cristallizza in aghi sottili, di color arancio e trasparenti, in parte quadrilateri, avendo degli angoli di 106° e di 74°, in parte esagoni, poichè i loro spigoli acuti sono troncati ed offrono due angoli di 106°, e quattro di 127°. Questo sale è compiutamente neutro, ed il suo sapore ricorda quello del nitro. Esposto a mite calore diviene efflorescente e perde la sua acqua di cristallizzazione che si eleva a due atomi, e diviene opaco e di un giallo cedrino pallido. Quando riscaldasi un poco più fortemente, ma senza spingere il calore al rosso, entra in ignizione, e questa reazione vivissima si propaga in un istante in tutta la massa. Il sale si fa nero, e consiste in mescolanza di carbone e di carbonato potassico. Questo fenomeno si presenta anche quando si opera in un vaso distillatorio: donde risulta che non è la conseguenza d' una combustione, ma quella d' una reazione interna che si effettua negli elementi del sale, e durante la quale il sale svolge 0,146 del suo peso d' acido carbonico, e 0,045 di gas ossido carbonico; è probabile che quest' ultimo risulta dalla scomposizione d' una piccola quantità d' acido carbonico prodotto dal carbone che rimane dietro l'ignizione. Si può ammettere dunque che in questo rincontro l' acido croconico del sale è trasformato in

acido carbonico, ed in carbonio. Un atomo di acido carbonico si svolge allo stato gassoso, ed un atomo resta combinato con la potassa che trovasi mescolata con 3 atomi di carbonio posto allo scoverto, sotto l'influenza del quale una piccola quantità dell'acido carbonico che si svolge, si converte in gas ossido carbonico. Questo sale è solubile nell' acqua fredda; ma meglio si scioglie nell' acqua calda, di modo che una soluzione saturata a caldo cristallizza col raffreddamento. La soluzione è gialla. L'alcool di 0,84 scioglie una piccola quantità di questo sale colorandosi leggermente in giallo, ed appropriandosi l'acqua di cristallizzazione del sale. È del tutto insolubile nell' alcool anidro.

I sali seguenti sono stati esaminati da Heller.

Il *sale sodico* cristallizza con difficoltà in prismi romboidali d'un giallo limpido poco solubili nell' alcool.

Il *sale litico* si dissecca in massa salina giallo chiaro, solubile nell' alcool.

Il *sale ammoniaco* è giallo-rosso, cristallizza in tavolette riunite in mammelloni. È difficile ottenerlo cristallizzato con la svaporazione mediante il calore. L'alcool lo scioglie.

Il *sale baritico* si precipita in polvere gialla insolubile.

Il *sale strontico* si deposita a poco a poco in cristalli fogliati un poco solubili nell' acqua.

Il *sale calcico* si deposita nell' istesso modo in prismi appianati, un poco solubili nell' acqua.

I sali *alluminico glucico* e *zirconico* sono solubili nell' acqua e nell' alcool. I due ultimi cristallizzano.

Il *sale cerico* si precipita in poca quantità quando mescolasi il cloruro con il croconato potassico; ma il precipitato addiviene più abbondante, se il cloruro adoperato si trova mescolato con cloruro potassico o ammonico. Questo precipitato può essere un sale doppio.

I sali manganoso, ferroso, ferrico, cobaltico, nichelico, e zinchico sono tutti solubili nell' acqua e cristallizzabili. Il sale zinchico è giallo, gli altri hanno un colore giallo bruno oscuro volgente all' azzurro.

Il sale cadmico è un precipitato giallo insolubile.

I *sali piombico bismutico* e *stagnoso* si comportano nell'istesso modo. Intanto l'ultimo è poco solubile nell' acqua.

Il *sale stagnico* dà cristalli gialli solubili nell' acqua e nell' alcool.

Il *sale uronico* forma de' cristalli giallo rosso solubili nell' acqua e nell' alcool.

Il *sale rameico* forma de' cristalli bruni con una riflessione violetta che sono solubili in acqua e in alcool.

I *sali degli ossidi di mercurio* sono precipitati gialli insolubili.

Il *sale argentico* è una polvere giallo-rossa che diviene più oscuro alla luce, e che è poco solubile in acqua.

Il sale antimonico si precipita in polvere gialla quando si scompone il cloruro col croconato potassico.

Secondo Gmelin il croconato potassico precipita l' oro metallico dal cloruro aurico; ma la precipitazione compiuta richiede una digestione prolungata.

Con le *basi salificabili vegetali*, l'acido croconico forma sali gial-

li, solubili in acqua e in alcool. Quelli di morfina, di stricnina, di chinina di cinconina e di emetina cristallizzano. Quelli di veratrina e di atropina non cristallizzano. Non si sono ancora prodotti sali con altre basi vegetabili.

Se si trattano i croconati coll' acido nitrico, cambiano colore svolgendo per pochi istanti una debole quantità di gas, che sembra consistere unicamente in gas ossido nitrico. Se si fa lo sperimento con sale potassico e si svapora il liquore, si ottiene una massa salina, gialla, cristallizzata confusamente, che si ridiscioglie nell'acqua senza colorarla, e che, esposta ad una temperatura bastantemente elevata, diviene bruna, quindi nera e da ultimo detona. Sotto l'influenza dell' acido nitrico, sembra formarsi, da una parte, un poco di nitrato potassico, e dall' altra, un sale potassico, nel quale la base è combinata con un altro acido; questo sale è colorato in giallo da un eccesso d' alcali, e precipitato in giallo pallido dall' acetato piombico, l'acqua di calce e l' acqua di barite, ed in bianco dall' argento e dal mercurio. La stessa combinazione sembra prendere origine simultaneamente con una certa quantità di cloruro di potassio, quando vi si fa giungere una corrente di gas cloro in una soluzione di croconato potassico. Il iodo, al contrario, non produce cambiamento di sorta, ed il cloro istesso non agisce che col concorso dell' acqua.

Se si diluisce il croconato piombico con acqua, e vi si fa passare una corrente di gas solfido idrico, si scompone lentamente. Il liquore filtrato, acido, è di un giallo brunastro, e quando si svapora a contatto dell' aria diviene anche più oscuro; all' aria si dissecca in massa estrattiva, bruna, nella quale si rinvengono solamente vestigia insignificanti d' acido croconico cristallizzato; questa massa si scioglie in acqua; a contatto dell' aria deposita del solfo; arrossisce fortemente la carta di tornasole, e precipita in bruno le acque di calce di strontiana e di barite. Il precipitato è solubile nell' acido idroclorico. Produce precipitati bruni nelle soluzioni de' sali di stagno, di piombo, d' argento e di mercurio, come anche nelle soluzioni d' Allume e di cloruro aurico. Se si neutralizza con la potassa si ottengono de' cristalli di croconato potassico ed un' acqua-madre bruna.

Rimane ancora ad esaminare la natura dei corpi elettro-negativi che risultano dall' azione del cloro dell' acido nitrico e del solfido idrico sull' acido croconico, la cui conoscenza sarà senza dubbio un punto teoretico importantissimo.

Prodotti della distruzione delle sostanze vegetali con una temperatura elevata all' aria libera

Fumo e fuliggine. Quando si bruciano delle sostanze vegetali, come le legna, nei focolari ordinari, solamente la superficie esterna è toccata dall' ossigeno dell' aria; in conseguenza della combustione particolare che ha luogo, le parti interne della sostanza vegetale si trovano riscaldate, e si stabilisce immediatamente al di sotto della superficie in combustione una specie di distillazione secca, durante la quale tutte le sostanze prodotte con questa operazione hanno origine, si svolgono sotto forma gassosa, s' infiammano a contatto dell' aria, e bruciano con fiamma. Quando l' aria rinnovellasi rapidamente, e la combustione si effettua ad una temperatura tanto elevata, non formasi

che acqua e gas acido carbonico. In questa circostanza le parti constituenti fisse del legno sono pressochè tutte meccanicamente trasportate dalla corrente d'aria. Ma col metodo che si usa nei nostri camini e nelle nostre stufe ordinarie, la corrente d'aria non è sì rapida, ed è però che si vede formare al di sopra della sommità della fiamma, ciò che noi chiamiamo fumo. Questo consiste in parti non bruciate dei prodotti della distillazione, spinte fuori dall'interno del legno; queste parti non possono ossidarsi in mezzo alla fiamma, per mancanza di ossigeno; e siccome nell'uscire dalla fiamma trovansi circondate d'aria corrotta, non si bruciano, ma si raffreddano, si condensano ed intorbidano la trasparenza dell'aria, mentre che esse stesse divengono visibili. Contengono nello stesso tempo delle ceneri o delle sostanze fisse, che sono distaccate dalla parte del legno, consumata nel tempo della combustione accompagnata da fiamma, e portate via dalla corrente di aria. Fintantochè queste parti percorrono il camino, sotto forma di fumo, se ne deposita una certa quantità sulle pareti, che come ognun sa, si eovrono in questo modo d'uno strato di sostanza, che addiviene a poco a poco sì spesso, che si è obbligato toglierlo di tempo in tempo. Questo strato si chiama *faliggine.* La porzione della fuliggine che è più vicina al focolaio, prende un aspetto semifuso per l'influenza del calore; è nello stesso tempo nera e brillante. La parte superiore al contrario, consiste principalmente in una massa meno coerente, e sotto forma terrosa. Il modo in cui la fuliggine ha origine non permette di prevedere la sua composizione qualitativa. Contiene della piretina acida, il cui acido è saturato con i principî basici (potassa, calce, magnesia) delle ceneri che la corrente d'aria vi trasporta. Vi si rinvengono, inoltre, i sali che fanno parte delle ceneri, più un poco d'ossido ferrico, della silice e del carbone. Quest'ultimo ha origine dalla combustione incompiuta del gas carburo d'idrogeno e dalla pirelaina, il cui idrogeno si è ossidato, senza che il carbonio abbia potuto bruciarsi. Questa quantità di carbone è debolissima, nella fuliggine delle legne; è molto più abbondante però nella fuliggine provveniente da sostanze che, sottoposte alla distillazione secca, somministrano pressochè solo del gas e della pirelaina, e si aumenta nella stessa proporzione di questi prodotti, a tal punto che la fuliggine, proveniente da somiglianti materie, come per esempio dal nero di fumo, consiste quasi solo in carbone.

Andiamo debitori a Braconnot di una esattissima analisi della fuliggine di legno; il risultamento però della medesima, quale l'ha pubblicato, non può somministrare un' idea aggiustata della composizione della fuliggine, avendo del pari scomposto la piretina acida.

Se dopo aver ridotto in polvere la fuliggine, si tratta con l'acqua, questa si colora a poco a poco di un giallo carico, che in fine passa al bruno, ed un tale coloramento è più forte e più rapido quando l'acqua lentamente si riscalda. La fuliggine si aggruppa a poco a poco in massa coerente, la qual cosa deriva da una quantità notabile di piretina che contiene, la quale si rammolisce col calore, e che mediante una prolungata ebollizione con una novella aggiunta di acqua, si trasforma a poco a poco in geina, mentre che la massa perde la sua coerenza. Nell'analisi di Braconnot, cui abbiam tolto in prestito tutt'i numeri citati, dopo l'azione dell'acqua restò,

0,44 del peso della fuliggine di materie insolubile. La soluzione contiene in tal caso delle combinazioni di piretina acida (vale a dire di acido acetico e di piretina) con la potassa, la calce e la magnesia; contiene inoltre del solfato calcico, del cloruro potassico, dell'acetato ammonico, e vestigia di acido nitrico combinato con piccola quantità di una di queste basi. La massa principale consiste in combinazioni di piretina. Svaporandosi una tale soluzione, si ottiene una massa estrattiforme nera, che l'acqua discioglie colorandosi in bruno nerastro, e lasciando del gesso colorato in bruno. Allorchè una tale soluzione si mescola con un acido libero, tranne l'acido acetico, si precipita della piretina, che si aggruppa a poco a poco in massa somigliante alla pece e che ha tutte le proprietà della piretina acida. L'acido adoperato rimane con le basi in soluzione nel liquido.

Braconnot crede aver trovato, in questa piretina, una sostanza particolare cui ha dato il nome di asboline (tratto dal greco ἀσζόλη, fuliggine). Per ottenerla, si fa bollire dell'acqua con la piretina precipitata, si svapora la soluzione a secchezza, si ridiscioglie il residuo nell'acqua che lascia della resina e si svapora la soluzione a mite calore. Si ottiene in tal guisa una vernice gialla, trasparente che si scioglie compiutamente in una bastante quantità di acqua. Se si tratta con l'etere questa massa somigliante ad una vernice, si ottiene una soluzione di un giallo d'oro, e dopo svaporato l'etere, l'asboline rimane in forma di una sostanza gialla, oleosa, poco fluida, di un sapore acre. Provando di distillare tale sostanza, si scompone, e tra gli altri prodotti si ottiene l'ammoniaca. Riscaldata a contatto dell'aria, l'asboline si accende e brucia con fiamma, come un olio grasso. Versata in una piccola quantità di acqua, galleggia alla superficie di questo liquido, ma si scioglie in una maggiore quantità di acqua, colorandola in giallo. La soluzione si effettua meglio a caldo che a freddo, e durante il raffreddamento della soluzione calda, si deposita dell'asboline. La sua soluzione nell'acqua fredda produce un precipitato giallo con la soluzione d'acetato piombico. Non precipita il nitrato argentico; ma gli comunica una tinta carica e ripristina a poco a poco l'argento disciolto. Mescolato col solfato ferrico, annerisce formando una sostanza simile alla pece. Con gli alcali caustici e con le terre alcaline somministra un composto rosso di sangue, e sotto tali aspetti, si comporta del tutto come la pirelaina che si ottiene quando distillasi isolatamente la piretina acida. — L'asboline si scioglie nell'alcoole e la soluzione non è intorbidata dall'acqua. È del pari solubile nell'etere; ma l'olio di terebintina e gli olii grassi non la sciolgono. L'acido nitrico scioglie l'asboline dando origine ad una gran quantità di acido nitropicrico e di acido ossalico. Braconnot crede che devesi a questa sostanza oleosa la virtù vermifuga della fuliggine. — Io ho qui riprodotto i dati di Braconnot; ma non credo che questo corpo possa riguardarsi siccome un principio immediato particolare, e stimo che consiste semplicemente in una porzione di piretina acida combinata con quella specie di piretina e di pirelaina che prende origine durante una novella distillazione della piretina (p.671), e la cui produzione è facile a concepire, durante la formazione della fuliggine. L'asboline offre eziandio, col solfato ferrico e con gli alcali, talune reazioni che perfettamente concordano con un tal modo di vedere.

Braconnot ha pure trovato nella fuliggine siffatta modificazione dell' estrattivo dell' aceto di legno, che è insolubile nell' alcoole. Secondo lui, si ottiene tale sostanza col seguente metodo: Si versa dell'acetato piombico nel decotto di fuliggine, per precipitarne la piretina, si filtra il liquore, si precipita l'ossido piombico aggiungendovi poco a poco e con precauzione dell' acido solforico, dopo filtrato nuovamente, si svapora il liquore a bagno-maria a consistenza di estratto, si allunga in un poco di acqua calda in modo da dargli la consistenza sciropposa, e vi si aggiunge la quantità di spirito di vino esattamente necessaria per precipitare il solfato calcico. Si filtra il liquore e si mescbia con l'alcoole, che precipita l'estrattivo di aceto di legno, e ritiene in soluzione gli acetati, e probabilmente anche una certa quantità dell'estrattivo, che è solubile nell'alcoole (p. 408). Dopo essersi lavato nell' alcoole, il corpo in tal guisa ottenuto gode delle seguenti proprietà: È solubile nell' acqua, che si colora in bruno giallognolo; dopo l' evaporazione dell'acqua, rimane in forma di pagliuole trasparenti di un giallo brunastro. Ha poco sapore e non arrossa il tornasole in modo notevole. Col riscaldamento, si gonfia e brucia spandendo odore di materie animali bruciate. Con la distillazione secca somministra molt' olio pirogenato ed un liquido poco colorato, che spande odore di ammoniaca. La sua soluzione acquosa è precipitata dal sotto-acetato piombico e dall' infuso di noci di galla; il solfato ferrico la colora in bruno nerastro, senza precipitarlo. Secondo Broconnot, entra per 1/5 nella composizione della fuliggine.

La parte della fuliggine insolubile nell' acqua bollente consiste tanto in piretina trasformata con l' ebollizione in geina, che in piretina allo stato di combinazione insolubile con la calce, e meschiata coi sali insolubili delle ceneri, col carbone e con la silice. La geina può estrarsi con l' aiuto di un alcali, e precipitarsi dalla soluzione alcalina con un acido. Il carbone essendo stato distrutto con la calcinazione i principî meramente inorganici delle ceneri rimangono. Si possono eziandio estrarre queste ultime con un acido che lascia soltanto del carbone ed un poco di silice.

Il risultamento dell' analisi di Braconnot si riduce al seguente.

Geina (circa)	30,20
Materia estrattiva nitrogenata	20,00
Asboline	0,50
Carbonato calcico con vestigia di magnesia	14,66
Acetato calcico	5,65
Solfato calcico	5,00
Fosfato calcico contenente del ferro	1,50
Acetato potassico	4,10
Cloruro potassico	0,36
Acetato ammonico (circa)	0,20
Acetato magnesico	0,53
Silice	0,95
Carbone	3,75
Acqua	12,50
Ossido ferrico	——
	100,00

Di leggieri si comprende che la sostanza la quale nella enumerazione precedente figura col nome di geina (l'ulmina di Braconnot), dovea trovarsi nella fuliggine allo stato di piretina acida, la quale neutralizza una porzione delle basi che nell'analisi precedente, si suppongono essere allo stato di acetati e di carbonati. — Se la fuliggine si fa cenere, non si ottiene traccia alcuna di solfato calcico, poichè il sale potassico, che è distrutto, dà origine al carbonato potassico il quale, al calor rosso, scompone il solfato calcico e lo trasforma in carbonato, mentre esso stesso passa allo stato di solfato.

Sottomettendosi la fuliggine alla distillazione secca, somministra circa 1/5 del suo peso di olio empireumatico, ed un liquore acquoso che contiene del carbonato e dell'acetato ammonici, ma che non contiene nè solfato nè cloruro ammonici. L'olio empireumatico si scioglie facilmente in una lisciva di potassa caustica, e con una seconda distillazione con l'acqua, si scompone, siccome d'ordinario accade, in pirelaina e in piretina.

La fuliggine si adopera come materia colorante. La carne ch'è stata macerata per una mezz'ora ad un'ora in uno infuso di una parte di fuliggine in sei parti di acqua fredda, conservasi, senza alterarsi del pari che la carne affumata. La fuliggine si adopera anche in medicina.

Nero di fumo. Si è dato questo nome ad una specie di fuliggine che si ottiene, bruciando in un fornello, con una corrente incompiuta di aria, del legno di pino contenente molta resina, del catrame secco ed altre materie resinose che somministrano con la distillazione secca molt'olio pirogenato, il camino del forno è lungo e comunemente orizzontale, la sua apertura è ricoperta con una tela di lana poco fitta. Durante la combustione imperfetta, si forma una gran quantità di fumo che contiene pochissima piretina, e che consiste principalmente in carbone che si deposita dalla fiamma, poichè il gas oliofacente e la pirelaina soffrono una combustione incompiuta. Il fumo che si deposita più vicino al focolare è un poco fuligginoso; ma a misura che la distanza è maggiore, consiste in carbone fino ed assai diviso, la cui purezza nella stessa proporzione si aumenta. Il negro fumo raccolto s'introduce in barili di legno e si mette in commercio. Contiene anche tanta piretina che non è umettato dall'acqua che sopra vi si versa, e che ha bisogno di essere bagnato dall'acquavite che scioglie una parte della piretina, per potersi meschiare con liquidi acquosi. Il nero di fumo contiene pochissima piretina acida ma un poco di piretina non acida. Se il nero di fumo si spossa con l'etere e con l'olio di terebintina, si ottiene una soluzione gialla-rossastra di piretina. Dopo l'evaporazione del solvente, rimane circa 0,07 del peso del nero di fumo di una resina d'un bruno-carico. Siffatta resina è poco solubile nell'alcool freddo, che ne scioglie una maggior quantità allorchè è molto concentrato e bollente, e che lascia in tal caso una materia catramosa nera. La piretina solubile nell'alcoole si precipita in parte, durante il raffreddamento del liquore, in forma di una materia gialla-cedrina; la parte che rimane disciolta, si presenta dopo l'evaporazione dell'alcoole, allo stato di massa gialla brunastra, trasparente, friabile e fusibilissima. Questa resina si scioglie

facilmente nell'etere, negli olii grassi e nei volatili; le soluzioni sono gialle. È insolubile nella potassa caustica. La resina nera, insolubile nell' alcoole bollente, è meno fusibile della prima. È solubile però nell' etere, negli olii grassi e ne' volatili. Braconnot, che ha fatto l' analisi del nero di fumo, paragona la prima di tali resine con la retinite di Hipghate, e la seconda con l'asfalto; ma un tal paragone non è certo molto esatto. La presenza di tali resine nel nero di fumo è la cagione che questo brucia con fiamma quando si riscalda, e che dà dell' olio empireumatico con la distillazione secca.

Secondo l' analisi di Braconnot, il negro fumo è composto di:

Carbone	79,1
Piretina solubile nell' alcool	5,3
Piretina nera insolubile nell' alcoole	1,7
Solfato ammonico	3,3
Solfato calcico	0,8
Sabbia (accidentale)	0,6
Solfato potassico	0,4
Fosfato calcico (ferruginoso)	0,3
Geina	0,5
Acqua	0,5
Cloruro potassico	vestigia

Reichenbach ha pure trovato la naftalina nel negrofumo. — Il negro fumo si adopera come colore, e destinandosi a quest' uso, ha bisogno di essere sbarazzato dalla piretina, ed a tal'uopo si ammucchia in un crogiuolo, e dopo averlo coverto, si calcina fortemente, oppure si carbonizza con una combustione incompiuta, ammucchiandolo in un cilindro, praticando un' apertura nella linea centrale del nero di fumo, avvicinando un corpo in combustione ad una tale apertura, in modo da accendere il nero di fumo e facendolo in tal guisa carbonizzare sotto l' influenza di una corrente limitatissima di aria.

Il nero di lampana si ottiene mercè una lampana ad olio, e per mezzo di una disposizione che restringe l'accesso dell'aria; la fiamma batte contro un coverchio che si ritira di tempo in tempo, e si gratta. Il nero di lampana consiste in carbone più puro e più nero del negrofumo.

Il nero di Francfort è una altra specie di carbone vegetale usato come colore, principalmente dagli stampatori. Si prepara introducendo della feccia di vino e de' raspi in grandi crogiuoli, su cui si pone un coverchio per impedire che l' aria vi entri; dopo di chè si carbonizza la materia vegetale.

Ceneri. Allorchè una materia vegetale si trasforma in carbone, ed in seguito si brucia all' aria libera, rimane diversi corpi inorganici, fissi che si contenevano nella materia vegetale, sia nello stesso stato sia in combinazione con gli acidi vegetali. Volendosi avere la totalità delle ceneri contenute in un corpo destinato ad esser bruciato, bisogna cominciare dal carbonizzare questo corpo in vasi chiusi, e bruciarlo in seguito in vasi aperti: senza di tale precauzione, la corrente di aria più forte che ha luogo durante la combustione accompagnata da fiamma, trascina lo scheletro di ceneri leggiero e poroso che for-

masi alla superficie del corpo in combustione. Le materie generalmente contenute nelle ceneri sono : la potassa , la soda , la calce , la magnesia , l'ossido ferrico , l'ossido manganico , l'acido silicico , l'acido carbonico, l'acido fosforico ed il cloro. Più di rado vi si trova l'allumina, e qualche volta anche vestigio di rame. Una parte di queste sostanze è solubile nell'acqua , cioè , la potassa e la soda combinate con gli acidi carbonico , solforico e silicico , coi cloruri di potassio e di sodio. La calce e le altre basi combinate con gli acidi silicico , carbonico e fosforico , sono insolubili nell'acqua. Il carbonato calcico entra sovente per la metà e più nella composizione delle ceneri.

La quantità delle ceneri varia secondo le parti delle piante , la loro età , il suolo e l'esposizione, da 1 1/2 a 3 1/2 per cento del peso della pianta seccata all'aria. Talvolta il peso delle ceneri giunge fino a 4 a 5 per 100 , e la corteccia di quercia dà anche 6 per cento di ceneri. La quantità delle ceneri può poi variare nella stessa specie di legno, in ragione di accidentali circostanze , non solo rispetto alla quantità , ma pure riguardo alla qualità. Le piante attraggono dalla terra , e scelgono , per dir così , i corpi de' quali si compongono le ceneri, e queste sono le parti minerali della terra che somministrano la maggior quantità delle sostanze che trovansi nelle ceneri. In tal maniera la gran quantità di potassa che trovasi nelle piante sembra derivare principalmente dal feldspato del granito, che a poco a poco si scompone. T. de Saussure ha dimostrato con molte esperienze , che il suolo esercita una grande influenza sulla composizione delle ceneri. Una parte dei principî costituenti delle ceneri passa come le materie nutritive organiche delle piante , dalle sostanze distrutte nella vegetazione organica novella : tali principî sono i fosfati calcico e magnesico , ed è probabilissimo che le piante avranno raramente occasione di trarli da altra sorgente.

Ultimamente , Berthier ha sottoposto le ceneri ad una analisi minuziosissima : lo specchietto qui annesso contiene un riassunto del risultamento del suo lavoro. Quivi trovansi riunite le materie di origine vegetale che abitualmente servono di combustibili , e che somministrano ceneri.

Fra questi risultamenti , avvene uno che merita di fissare l'attenzione : quello cioè somministrato dall'analisi delle ceneri di legno di abete ; ceneri in cui più della metà del peso dell'alcali consiste in soda. Questo legno di abete proveniva da alberi cresciuti in Norvegia le cui montagne basàltiche , coverte di foreste , sono in gran parte composte di minerali contenenti della soda , e che si sciolgono e si scompongono più facilmente dei minerali che compongono il granito ordinario. Il carbone di abete , al contrario, era di Allevard, in Francia. Tutte e due contengono una grandissima quantità di ossido ferrico, ed è certo che le ceneri bianche e leggiere de' nostri carboni di abete ordinario , non contengono nna così grande quantità di questo corpo. Risulta , in generale , dalle sperienze di Berthier , che la soda entra costantemente nella composizione della cenere, quantunque la quantità di questo alcali sia variabile e spesso piccolissima ; le specie di legno più abbondanti di potassa non ne somministrano che 1/2 per cento del loro peso : in questo caso è , per esempio , il legno di tiglio. Quello di quercia ne contiene appena 1/3 per cento.

Nome della sostanza bruciata	Ceneri in centesimi	100 parti di ceneri contengono		100 parti di materia solubile nell' acqua, contengono:						Acqua	100 parti di materie insolubili nell' acqua, contengono:								Fosfati calcolati	
		Materie solubili nell' acqua	Materie insolubili nell' acqua	Acido carbonico	Acido solforico	Acido idroclorico	Acido silicico	Potassa	Soda		Acido carbonico	Acido fosforico	Acido silicico	Calce	Magnesia	Ossido ferrico	Ossido manganico	Carbone	Fosfato calcico	Fosfato ferrico
Ceneri: Carbone di legno di faggio	0,030	0,155	0,845	22 4	7,5	5,2	1,0	64,	1	.	32,9	5,7	5.8	42,6	7 0	1,5	4,5	....	7,1	3,7
Legno di quercia	0,025	0,120	0,880	24,0	8,1	0,1	0,2	67,	6	....	39,6	0,8	3.8	54,8	6,0	....	....	....	1,8	....
Corteccia di quercia	0,060	0,050	0,950	23,2	6,0	0,7	0,8	69,	3	....	38,5	....	1,1	50,1		0,8	7,4	2,1	....	....
Legno di tiglio	0,050	o,108	0,892	27,2	7,53	1,80	1,16	60,	64	....	39,8	2,8	2,0	51,6	2,2	0,1	0,6	....	3.4	2.5
Legno di betulla	0,010	0.160	0,840	17,0	2,3	0,2	1,0	79,	5	....	31,0	4,3	5 5	52,2	3,0	0,5	3,5		7,3	1,25
Carbone di ontano (1)		0 188	0,812		6,6	0,3				....	31	7,7	5,0	50,2	2,5	3,6	....	....	3,45	9.0
Legno di abete (*pinus abies*)	0,0083	0,500	o,500	13,5	6,9	0,0	2,0	28,2	41,5	7,9	21,5	1,8	13,0	27,2	8,7	22,3	5,5	..	....	3,0
Carbone di ebete		0,257	0,743	30,2	3,1	0,3	1,0	65,	4	....	23,0	4,2	8,0	39,8	4,4	14,1	6,0	....	....	6,3
Carb. di pino (*pinus sylvestris*)	0,0124	0,136	0,864	20,75	1,2	6,6	1 33	31,66	15,	33	36,0	1,0	4,6	42,3	10,5	0,1	0,4	4,8	1,72	0,25
Paglia di frumento	0,044	0,190	0,810	tracce	0,2	13,0	31,0	50		....	.....	1,2	75,0	5,8	....	2,5	...	15,5	....	....

(1) I luoghi lasciati vòti indicano che il numero che doveva esservi posto non è stato determinato.

Del resto, Berthier ha trovato che l'acido carbonico non basta mai a saturare le basi giacchè in parte è espulso dall'azione del calore che accompagna la combustione, di maniera che si forma un poco di calce e di magnesia caustiche, le cui quantità variano secondo la temperatura in cui la combustione ha avuto luogo. Le sperienze di Berthier fanno inoltre vedere quanto differiscano le ceneri di alcune parti della stessa pianta. Quindi il legno derivante da grandi rami di quercia somministra 2 1/2 per cento di ceneri, che contengono 0,12 del peso di sali a base alcalina, laddove la corteccia di quercia dà 6 per cento di ceneri che contengono soltanto 0,05 di sali solubili, e di cui i sali insolubili contengono molto manganese. La parte solubile in acqua delle ceneri di paglia di frumento si compone quasi unicamente di silicato potassico ($\dot{K}^3\ddot{S}i^4$), mentre che le ceneri di grani di frumento contengono quasi semplicemente fosfato calcico e magnesico.

Potassa. La cenere del legno, massimamente quella di legno sottile, serve alla fabbricazione della potassa. Si è raccomandato d'impiegare allo stesso uso le ceneri delle foglie di felce, de' fusti di tabacco e delle loro radici. Si liscivano le ceneri coll'acqua, al modo stesso che si pratica pel nitro; il liquore in tal guisa ottenuto, colorato in giallo brunastro o in bruno dalla piretina disciolta, riceve il nome di lisciva. In tale stato, si adopera per bianchire i pannilini. Allorchè la lisciva è abbastanza concentrata per potersi utilmente svaporare, s'introduce in caldaie di ferro, e si evapora, sostituendo sempre il liquido evaporato con nuove quantità di lisciva, allorchè la caldaia contiene una grandissima quantità di sale, si dissecca la massa agitandola continuamente. Si ottiene così una massa salina nera, che ritiene l'acqua fortemente e ch'è difficile di prosciugare: e questa dicesi *potassa grezza*. Si calcina in fornelli particolari onde distruggere la piretina che la colora in nero, e per discacciare l'acqua che contiene. Si presenta in tal caso in forma di pezzi bianchi duri e sonori, ricevendo il nome di *potassa calcinata*. D'ordinario ha una leggiera tinta azzurra, verde o grigio-perla. Attrae rapidamente l'umidità dell'aria. In tale stato contiene in mescolanza tutte le materie solubili che fan parte delle ceneri. S'introduce in botti di legno e per preservarla dall'umidità dell'aria e si chiudono bene. Spesso la potassa è sofisticata con farina, sabbia ed altre sostanze simili. Un'adulterazione spesso notevolissima, ma che non sempre è volontaria, consiste in ciò che si lascia la potassa attrarre l'umidità dell'aria, nel qual caso il compratore compra acqua per potassa. Le ceneri liscivate contengono ancora una piccola quantità di potassa allo stato di silicato insolubile. Se si abbandona all'aria, effiorisce e si può in seguito estrarne la potassa allo stato di carbonato.

Gli usi della potassa nelle arti sono estesissimi. Le ceneri liscivate, fuse con la sabbia danno il vetro da bottiglie.

Soda (Barilla). Si è dato questo nome alle ceneri di molte specie di salsola e di salicornia, che crescono sulle coste della Francia, della Spagna e del Portogallo. Queste piante sono a tal uopo coltivate, e allorchè son giunte al massimo di crescenza, si tagliano, si seccano, e si bruciano in fosse tre piedi profonde; durante la combustione si aggiungono alla massa nuove quantità di piante secche, fi-

no a che le ceneri si sono riunite, mercè l'azione del calore, in masse fuse. Queste masse si acciaccano dopo il raffreddamento e si mettono in commercio. In questo stato sono grigie, porose, dure, quelle che abbondano dippiù in carbonato di soda, ne contengono 0,4 del loro peso.

Soda di varech. Sono con questo nome conosciute le ceneri di diverse piante marine della classe delle alghe, principalmente del *fucus saccharinus* e del *fucus vesiculosus*. Dopo raccolte si seccano e si bruciano. Queste ceneri non contengono piu di 4 per cento di carbonato sodico, consistendo il restante in cloruro e ioduro sodico; nullameno si è trovato utile estrarne il carbonato sodico, ed a questa branca d'industria precisamente noi andiamo debitori della scoverta del iodo.

Secondo tutte le probabilità, la soda che trovasi in queste piante è il prodotto di una doppia scomposizione che prova il sal marino nell'interno della pianta; ma s'ignora qual sia il cloruro che ne risulta e che cosa ne addivenga. La soda (barilla) si prepara principalmente in Ispagna, e la soda di varech in Olanda ed in Francia.

FINE DELLA 2ª PARTE DEL VOLUME VII E DELLA CHIMICA ORGANICA VEGETALE.

INDICE

DELLE MATERIE CONTENUTE

NELLA I^a E II^a PARTE DEL VOL. VII.

PARTE II.

*

FINE.

